

ISSN 0023-1177

Номер 2–3

Март - Июнь 2023



**ХИМИЯ  
ТВЕРДОГО  
ТОПЛИВА**

[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)



# СОДЕРЖАНИЕ

Номер 2–3, 2023

ХII Международная конференция “Химия нефти и газа” <i>А. В. Восмериков</i>	3
Применение криогелей для получения топливных брикетов из мелкодисперсных углеродсодержащих отходов <i>М. С. Фуфаева, В. Н. Манжай</i>	5
Влияние условий механообработки окисленного угля на свойства гуминовых кислот <i>Н. В. Юдина, А. В. Савельева</i>	11
Термолиз бурого угля в среде воды в присутствии каталитической добавки на основе оксидов железа <i>М. А. Копытов, С. В. Бояр</i>	16
Влияние условий термической обработки на состав продуктов крекинга горючего сланца Кашпирского месторождения <i>М. В. Можайская, Г. С. Певнева, Е. Б. Кривцов, П. В. Пантилов</i>	20
Состав органических соединений торфов разного типа Южно-Таежной подзоны Западной Сибири <i>О. В. Серебренникова, И. В. Русских, Е. Б. Стрельникова, Ю. А. Харанжевская, Д. В. Федоров</i>	26
Особенности состава и структуры асфальтеновых компонентов битуминозных нефтей <i>Е. Ю. Коваленко, Т. А. Сагаченко, Р. С. Мин, В. Д. Огородников, С. А. Перевезенцев</i>	35
Азотсодержащие основания битуминозных нефтей <i>Н. Н. Герасимова, Т. А. Сагаченко, Р. С. Мин</i>	41
Состав и структура нефтяных отложений смолистой нефти <i>Ю. В. Лоскутова, И. В. Прозорова, Г. И. Волкова, Н. В. Юдина</i>	47
Изменение состава тяжелой нефти и структуры асфальтенов при обработке изопропиловым спиртом <i>Д. С. Корнеев, Е. М. Осницкий, Н. Г. Воронецкая, Г. С. Певнева, Л. С. Клименко</i>	54
Влияние кислотных реагентов на формирование нефтяного осадка <i>И. В. Прозорова, Н. В. Юдина</i>	59
Влияние ультразвуковой обработки на свойства высокопарафинистой малосмолистой нефти, осадков и рафинатов <i>Г. И. Волкова, Д. А. Зубарев</i>	65
Изучение термической стабильности смол и асфальтенов тяжелых нефтей методом термогравиметрии <i>Г. С. Певнева, Н. Г. Воронецкая, М. А. Копытов</i>	71
Изучение превращения компонентов тяжелой нефти в процессе инициированного крекинга <i>Н. Н. Свириденко, Г. С. Певнева, Н. Г. Воронецкая, И. С. Король</i>	78
Влияние образующихся <i>in-situ</i> никель- и кобальтсодержащих катализаторов на механизм превращения асфальтенов тяжелой нефти <i>Х. Х. Уразов, Н. Н. Свириденко</i>	86
Кинетика термического разложения нефтяного остатка и его SARA-фракций в присутствии растительного масла <i>С. В. Бояр, М. А. Копытов</i>	92
Изменение структуры молекул асфальтенов в процессе инициированного крекинга гудронов <i>А. В. Гончаров, Е. Б. Кривцов</i>	99

Уважаемые авторы!

Редакция журнала принимает рукописи через авторский портал редакционно-издательской системы издательства *Pleiades Publishing*: <https://publishsciencejournals.ru>. В редакцию по e-mail: [glin-na@mail.ru](mailto:glin-na@mail.ru) отправляется папка с материалами, оформленная в соответствии с редакционными правилами.

По техническим вопросам, возникающим в ходе использования системы, Вы можете обращаться по адресу: [publishingsystem@sciencejournals.ru](mailto:publishingsystem@sciencejournals.ru).

*Редакция*

## ХII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ “ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА”

© 2023 г. А. В. Восмериков<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: natalex@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

DOI: 10.31857/S0023117723020172, EDN: CBVZJH

С 26 по 30 сентября 2022 г. в Томске в Институте химии нефти СО РАН прошла ХII Международная конференция “Химия нефти и газа”. Конференция является традиционной и проводится с 1988 г., а сам академический институт, в стенах которого прописалась конференция, более полувека занимается изучением нефтей России и других стран – исследованием их состава, строения и свойств, разработкой научных способов повышения нефтеотдачи и улучшения транспортировки нефти, изучением процессов и механизмов преобразования нефтяных компонентов.

Проведенный форум был весьма представительным. В нем приняло участие 400 человек, в том числе 86 молодых ученых, аспирантов и студентов. Было представлено 178 докладов ученых и специалистов из 6 стран – России, Казахстана, Китая, Монголии, Азербайджана, Сербии. Участники конференции прибыли из разных регионов и городов нашей страны – Москвы, Владивостока, Казани, Кемерово, Новосибирска, Иваново, Омска, Тюмени, Ханты-Мансийска, Красноярска, Уфы, Екатеринбурга, Нижнего Новгорода, Санкт-Петербурга, Сыктывкара, Перми, Грозного, Петрозаводска, Иркутска, Сургута, Читы, Южно-Сахалинска, Томска. Такой повышенный интерес к конференции объясняется не только актуальностью ее тематики, но и широкой известностью в России и за рубежом Института химии нефти СО РАН, который является одним из ведущих химических институтов Российской академии наук, выполняющим фундаментальные исследования в области химии нефти. Неуклонно следуя стратегической цели, Институт обеспечивает свои лидирующие позиции в мире по двум научным направлениям – изучение состава и строения компонентов нефти и создание физико-химических и комплексных методов увеличения нефтеотдачи пластов.

Важные тренды развития современной науки отразились на проблематике конференции, пред-

ставленной четырьмя направлениями, ее междисциплинарном характере.

В направлении “Химия нефти и газа” были сделаны пленарные доклады, посвященные закономерностям распределения углеводородных, гетероатомных и высокомолекулярных соединений в нефтях, газовых конденсатах и органическом веществе пород; новым методам исследования нефтей, состава и структуры нефтяных компонентов; природным битумам и горючим сланцам – нетрадиционным источникам углеводородов; лабораторному моделированию влияния природных и техногенных факторов на состав и свойства нефтей и природных битумов. Среди выступивших участников были такие известные ученые, как чл.-корр. РАН В.А. Каширцев (Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск), проф. Г.Н. Гордадзе (Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, г. Москва), проф. К. Стоянович (Белградский университет, Сербия).

В направлении “Увеличение нефтегазоотдачи, подготовка, транспорт нефти и газа” были рассмотрены физико-химические, микробиологические и комплексные методы увеличения нефтеотдачи, газо- и конденсатоотдачи, в том числе для месторождений с трудно извлекаемыми запасами, что в последние годы становится все более актуальным из-за снижения объема добычи легких и средних нефтей, а также падения объема добычи нефти на месторождениях, находящихся на поздней стадии разработки. Также были затронуты следующие темы – влияние методов увеличения нефтеотдачи на состав извлекаемой нефти; новые технологии обработки призабойной зоны нефтяных и газовых скважин; перспективные технологии подготовки и транспорта нефти и газа; проблемы добычи, подготовки и транспорта высоковязких и высокопарафинистых нефтей; проблемы освоения нефтегазовых месторождений Арктического региона. Основными доклад-

чиками по этому направлению выступили такие авторитетные ученые, как проф. Л.К. Алтунина (Институт химии нефти СО РАН, г. Томск), проф. Л.Е. Ленченкова (Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа).

Третье направление “Термические и термокаталитические процессы переработки углерод- и углеводородсодержащего сырья” включало в себя современные способы его переработки, в том числе газообразных углеводородов, способы очистки, переработки и утилизации промышленных отходов нефтегазового комплекса, а также исследования продуктов и материалов, полученных из природного и попутного нефтяного газов (включая синтез-газ), нефти, природных битумов, горючих сланцев, угля. В числе приглашенных докладчиков выступили известные ученые: чл.-корр. РАН А.С. Носков (Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск), проф. В.М. Капустин (Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, г. Москва), д.х.н. М.Р. Якубов (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, г. Казань).

Четвертое направление было посвящено альтернативным методам переработки традиционного и нетрадиционного сырья, в том числе рассматривались способы подготовки и переработки нефтяного сырья и других каустобиолитов, а также биологических объектов с применением различных видов экстремального физического воздействия (плазмохимия, фотохимия, радиохимия, механохимия, магнитные и акустические поля и др.). Были представлены результаты исследований материалов и веществ, полученных из углерод- и углеводородсодержащего сырья, биологических объектов с использованием методов нетермической активации протекания физико-химических процессов. Среди выступивших были авторитетные ученые в этой области научных исследований – проф. В.В. Рыбкин (Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново), д.х.н. С.В. Кудряшов (Институт химии нефти СО РАН, г. Томск), д.х.н. С.И. Жеребцов (Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, г. Кемерово).

На конференции с пленарными докладами выступили проф. Цэвээнжав Джамба (Институт геологии и нефти при Монгольском государственном университете науки и технологии), директор Института мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, проф. РАН Е.А. Головацкая, проф. М.Ю. Доломатов (Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа), декан химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета, д.х.н. А.С. Князев.

Их пленарные доклады были посвящены решению стоящих перед современной наукой важных задач: от проблемы генезиса органического вещества с хаосом химического состава к современному подходу при масштабировании промышленных химических технологий (реакторов) и оценке болотных экосистем Сибири и воздействия парниковых газов.

В рамках Конференции по специальной программе проведена Школа молодых ученых с чтением научно-просветительских и проблемных лекций ведущими специалистами отрасли, а также состоялся Круглый стол “Перспективы развития нефтяной промышленности”. Традиционно проведен Конкурс научных работ молодых ученых с определением победителей.

В работе конференции участвовали ученые и специалисты 26 научно-исследовательских и отраслевых институтов России, 9 зарубежных институтов, университетов и организаций, ученые и преподаватели 19 государственных университетов, специалисты 6 организаций и предприятий нефте- и газодобывающей промышленности, включая производителей лабораторного и прочего оборудования, а также представители органов власти и общественных организаций.

Конференция показала, что научные достижения и практическая значимость представленных докладов соответствуют современному международному уровню. Заключением этого представительного форума явилось принятие важного решения о необходимости продолжения исследований по совершенствованию существующих и созданию новых технологий увеличения нефтеотдачи пластов, особенно трудноизвлекаемых запасов, подготовки и транспорта тяжелого углеводородного сырья, по разработке новых материалов и технологий для рационального использования природных ресурсов Арктики, по добыче и переработке нетрадиционных видов углеводородного сырья – тяжелых нефтей, природных битумов, горючих сланцев и др., по созданию эффективных катализаторов и технологий с их использованием по переработке легкого углеводородного сырья, в том числе метансодержащих газов, а также в области решения экологических проблем в нефтегазовой отрасли. Отдельно отмечена необходимость стимулирования исследований, направленных на импортнезависимость страны путем разработки и создания импортозамещающих продуктов.

В публикуемом номере представлены статьи, подготовленные авторами по материалам XII Международной конференции “Химия нефти и газа”.

УДК 662.7:662.8

## ПРИМЕНЕНИЕ КРИОГЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ ИЗ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

© 2023 г. М. С. Фуфаева<sup>1,\*</sup>, В. Н. Манжай<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: maria81@ipc.tsc.ru

\*\*e-mail: mang@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 05.12.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Описаны способы получения топливных брикетов с различными мелкодисперсными наполнителями природного и промышленного происхождения, которые способны к реакциям окисления (горения). Установлено, что после проведения цикла замораживания–оттаивания водных растворов поливинилового спирта образуются упругие полимерные тела, в которые предварительно внесены мелкодисперсные наполнители углеводородной природы. Получены образцы топливных брикетов для попутной утилизации отходов промышленного производства, обладающие теплотворной способностью от 14.2 до 28.8 МДж/кг и пределом прочности на сжатие от 2.14 до 2.9 МПа.

Ключевые слова: кокс, уголь, поливиниловый спирт, криогель, модуль упругости, топливные брикеты

DOI: 10.31857/S0023117723020032, EDN: BEUMIB

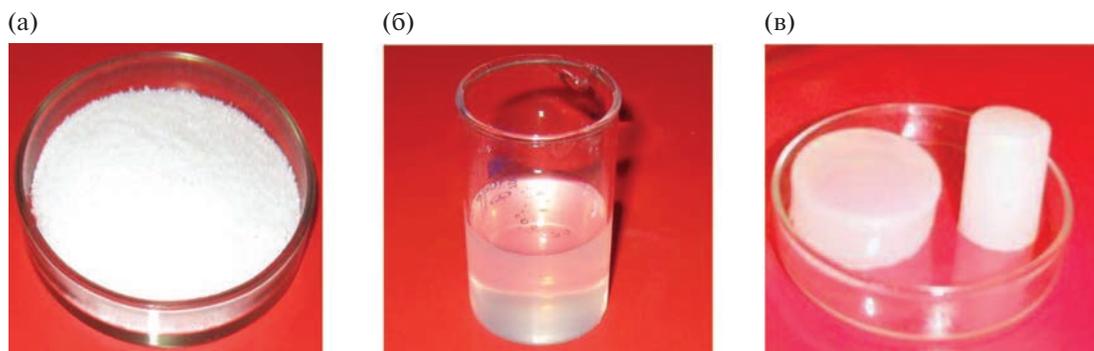
Даже при максимально рациональной производственной деятельности кроме кондиционной продукции обязательно появляются и отходы, которые в дальнейшем могут быть использованы для получения полезных материалов. Существует несколько основных способов утилизации отходов: переработка, сжигание и захоронение. Например, для получения брикетов твердых топлив следует утилизировать мелкодисперсные отходы добывающей и обрабатывающей промышленности [1–3], которые обладают химическими свойствами восстановителей (дисперсные частицы угля и кокса, сливы отработанного масла и органические отходы растительного происхождения).

Цель работы – разработка способов формирования прочных топливных брикетов из мелкодисперсных промышленных углеродсодержащих отходов и исследование их физико-механических и теплофизических свойств.

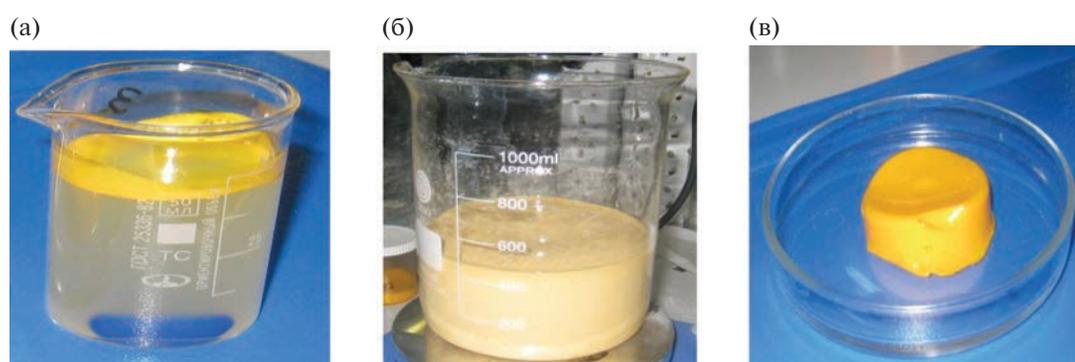
Для формирования из сыпучих мелкодисперсных материалов сплошных объемных изделий используют различные связующие компоненты растительного происхождения: мелассу и лигносульфонат [4, 5], а также применяют и синтетический поливиниловый спирт [6]. Макромолекулы поливинилового спирта (ПВС) содержат гидрофильные гидроксильные и гидрофобные ацетатные группы, которые проявляют хорошую адге-

зию к поверхностям различной физико-химической природы (углеродные и углеводородные материалы, целлюлоза и т.д.). Водные растворы этого полимера обладают хорошими клеящими свойствами [7]. Адгезия макромолекул ПВС увеличивается по мере снижения степени их гидролиза [8]. Но формируемые под давлением брикеты из мелкодисперсных частиц не обладают достаточной влагостойкостью и поэтому при содержании в цепи ПВС более 10% остаточных ацетатных групп полимер растворяется в воде [9]. Следовательно, не рекомендуется использовать в качестве связующего вещества ПВС со степенью гидролиза меньше 99%.

Другой способ формирования прочных топливных брикетов основан на получении их в виде наполненных криогелей. Известно [10], что замораживание водных растворов образцов поливинилового спирта, содержащих в структуре своих полимерных цепей не более 2 мас. % остаточных ацетатных групп, выдерживание ледяных образцов в кристаллическом состоянии при отрицательной температуре (ниже 0°C) на протяжении нескольких часов и последующее их оттаивание в области положительных температур (выше 0°C) приводит к образованию упругих (каучукоподобных) криогелей (рис. 1), т.е. наблюдается переход двухкомпонентных растворов из жидкого агрегатного состояния в твердообразное состояние



**Рис. 1.** Формирование двухкомпонентного криогеля из гомогенного раствора поливинилового спирта: дисперсный порошок ПВС (а); водный раствор ПВС (б); криогели после цикла замораживания – оттаивания (в).



**Рис. 2.** Формирование трехкомпонентного криогеля: двухфазная система, состоящая из водного раствора полимера и минерального масла (а); прямая эмульсия минерального масла в водном растворе поливинилового спирта (б); эластичный криогель, содержащий воду, полимер и минеральное масло (в).

без использования “сшивающих” химических реагентов. Поэтому получение новых композиционных материалов из истинных растворов поливинилового спирта в воде, а также формирование криогелей из суспензий, эмульсий и пен, дисперсионной средой которых является водный раствор ПВС, нашло практическое применение при формировании твердых гетерофазных изделий заданной формы [11–14].

Для приготовления серии исходных гомогенных водных растворов в интервале концентраций от 50 до 100 кг/м<sup>3</sup> использовали образец ПВС с молекулярной массой  $M = 150 \times 10^3$ , которую экспериментально определили методом капиллярной вискозиметрии (капиллярный вискозиметр ВПЖ-2). Для формирования образцов двухкомпонентных криогелей водные растворы ПВС заливали в металлические ячейки цилиндрической формы, замораживали и выдерживали в течение 24 ч при температуре минус 20°C, а затем размораживали при комнатной температуре плюс 20°C. Получали упругие (каучукоподобные) криогели (рис. 1).

Для приготовления двухфазных систем в водный раствор ПВС, концентрация которого 50 кг/м<sup>3</sup>, дополнительно вводили различные количества трансформаторного или индустриального масла. Для стабилизации эмульсии в водный раствор полимера предварительно добавляли 1 мас. % водорастворимого поверхностно-активного вещества АФ<sub>9-12</sub>. После тщательного диспергирования смеси на магнитной мешалке получали прямые эмульсии с фиксированной концентрацией полимера (50 кг/м<sup>3</sup>) в дисперсионной среде и заданным содержанием мельчайших капель масла 100, 200 и 300 кг/м<sup>3</sup> в дисперсной фазе. Затем проводили цикл замораживания – оттаивания устойчивых эмульсий и получали упругие (каучукоподобные) образцы (рис. 2).

Для формирования наполненных гетерофазных криогелей в двухкомпонентные водные растворы ПВС, концентрация которого 50 кг/м<sup>3</sup> с целью получения суспензии вносили мелкие фрагменты растительного происхождения, а также некondиционные мелкие частицы угля или кокса, предварительно смоченные отработанным минеральным маслом, подлежащим утилизации.

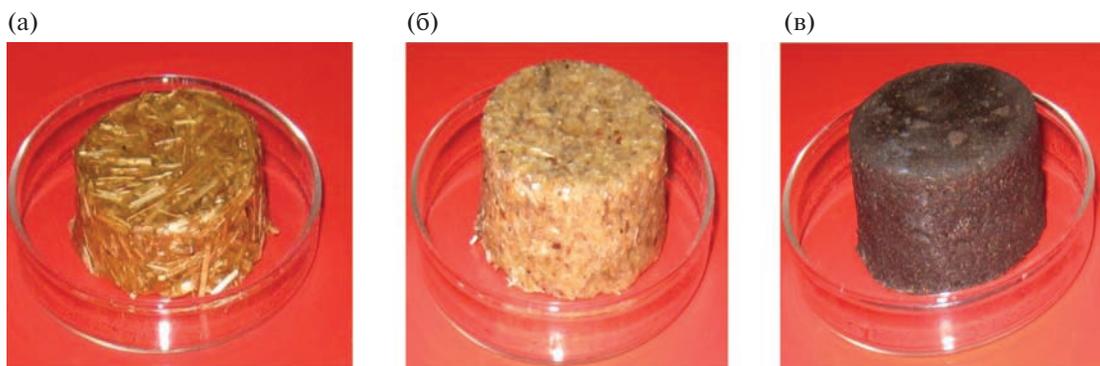


Рис. 3. Гетерофазные криогели с разными наполнителями: солома (а); опилки (б); торф (в).

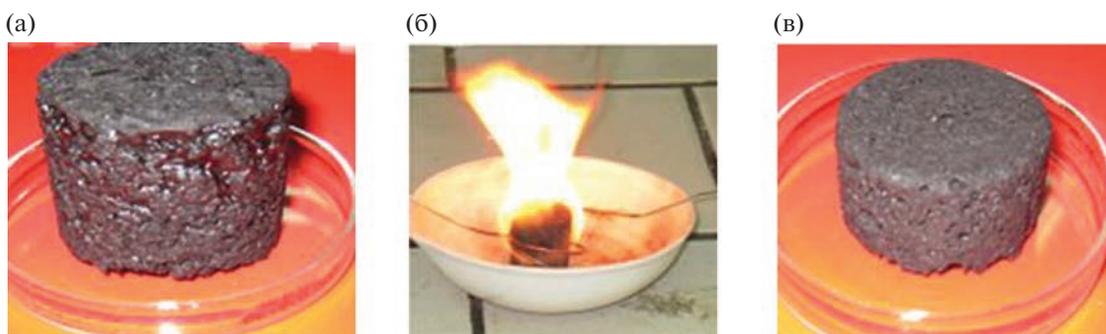


Рис. 4. Топливные брикеты: сухой брикет с мелкодисперсным углем (а); горение сухого брикета с наполнителем (б); сухой брикет с мелкодисперсным коксом (в).

После проведения цикла замораживания – оттаивания суспензий формировали наполненные криогели (рис. 3, 4).

Желательно, чтобы объемная доля твердых частиц угля или кокса в суспензии составляла не менее 70% всего объема дисперсной системы (максимально плотная упаковка), а дисперсионная среда (водный раствор ПВС) находилась только в пустотах между частицами. В результате криообработки такой системы получают упругие (жесткие) образцы заданной формы. После удаления из них воды (сушки) можно сформировать топливные брикеты, которые интенсивно горят (рис. 4) [15].

Горению подвергали и сухие образцы, полученные из других обезвоженных криогелей (рис. 1–3), в состав которых входят наполнители: солома, опилки, торф. Время сушки образцов зависит от температуры окружающей среды и составляет от нескольких суток до нескольких часов [16]. В работе обезвоживание проводили при температуре + 20°C в течение 5 сут. Температура сушки не должна превышать температуру плавления криогелей, которая составляет 70°C. Другие физико-механические и теплофизические характеристики образцов криогелей, представленные в

табл. 1 и 2, получены различными методами исследования в лабораторных условиях.

Методом ротационной вискозиметрии на приборе “Реотест. 2” были проведены реологические исследования исходных двухкомпонентных растворов ПВС различных концентраций (50–100 кг/м<sup>3</sup>) при разных скоростях сдвига (1–400 с<sup>-1</sup>) в интервале температур от 20 до 60°C. Установлено, что полимерные растворы и масляные эмульсии на их основе являются типичными неньютоновскими жидкостями, вязкость которых в зависимости от условий проведения экспериментов меняется от 10 до 1000 мПа·с в диапазоне концентраций 50–100 кг/м<sup>3</sup> и интервале температур от 20 до 60°C. Присутствие мелкодисперсной фазы (твердые частицы или капли масла) в дисперсионной среде (водный раствор ПВС) увеличивают вязкость суспензии/эмульсии.

После измерения гравиметрическим методом насыпной плотности мелких сыпучих материалов (солома ~0.20 г/м<sup>3</sup>, опилки ~0.30 г/м<sup>3</sup>, кокс ~0.65 г/м<sup>3</sup> и уголь ~0.75 г/м<sup>3</sup>) их пропитывали снизу вверх так, чтобы между частицами вещества (объемная доля дисперсной фазы  $\psi \sim 0.7$ ) находился полимерный раствор (объемная доля дисперсионной среды  $\psi \sim 0.3$ ). После пропитки

**Таблица 1.** Механические и теплофизические свойства сырых криогелей

Составы криогелей, содержащих различные добавки, мас. %		Свойства криогелей	
		модуль упругости $E$ , кПа	температура плавления $T_{пл}$ , °С
Вода		—	0
ПВС	10	65	70
Вода	90		
ПВС	5	11	70
Вода	95		
ПВС	5	74	70
Солома	10		
Вода	85		
ПВС	5	108	70
Опилки	20		
Вода	75		
ПВС	5	152	70
Торф	30		
Вода	65		
ПВС	5	117	66
Масло	30		
Вода	65		
ПВС	5	430	70
Кокс	50		
Вода	45		
ПВС	5	520	70
Кокс	70		
Вода	25		
ПВС	5	560	70
Уголь	70		
Вода	25		

проводили цикл замораживания – оттаивания суспензии по описанной выше методике и получали наполненные криогели.

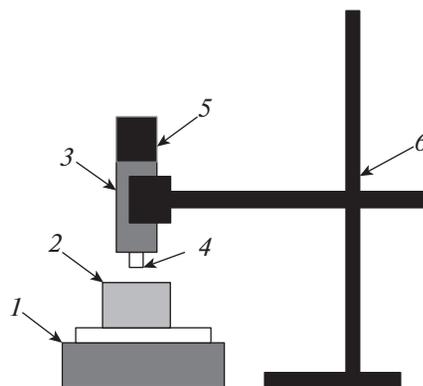
Из соображений экономии структурообразующего компонента (ПВС) для приготовления эмульсий и суспензий и последующего формирования из них полимерных матриц криогелей в дальнейших экспериментах использовали водные растворы полимера с минимальной концентрацией ( $50 \text{ кг/м}^3$ ).

На лабораторной установке (рис. 5), в которой реализуется деформация сжатия образцов, сформированным криогелям цилиндрической формы с высотой ( $H = 30 \times 10^{-3} \text{ м}$ ) и диаметром ( $20 \times 10^{-3} \text{ м}$ )

быстро задавали деформацию ( $\varepsilon = \Delta h/H$ ) и измеряли упругое напряжение ( $\sigma_0$ ), мгновенно возникающее в материале. Затем по известной формуле Гука  $E_0 = \sigma_0/\varepsilon$  рассчитывали мгновенные модули упругости криогелей ( $E_0$ ) и строили графики их зависимости от различных параметров: деформации, концентрации, числа циклов замораживания – оттаивания [16] и т.д. Введение мелкодисперсных добавок в структуру криогеля приводит к увеличению модуля упругости криогелей. Экспериментально измеренные значения модулей упругости криогелей (табл. 1) в дальнейшем использовались для получения новых изделий с заданными свойствами.

Температуру плавления ( $T_{пл}$ , °С) криогелей различного состава измеряли на приборе *STUART Metling Point Apparatus SMP 30*, а также параллельно определяли и методом “падающего шарика”, описанном в работе [17]. Для этого образец криогеля помещали в ампулу, на дне которой находился шарик из нержавеющей стали. Стеклоампулу с криогелем запаивали и в перевернутом состоянии ставили в сушильный шкаф при начальной температуре  $50^\circ\text{C}$ . Затем увеличивали температуру с шагом в  $1^\circ\text{C}$  и при каждой температуре образцы выдерживали не менее 15 мин. За точку плавления принимали температуру, при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на дно сосуда. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Образцы криогелей сушили при температуре  $50^\circ\text{C}$  до постоянной массы (полного испарения воды). Изменяли предел прочности ( $R$ , МПа) топливных брикетов при осевом сжатии на универсальной испытательной машине *Devotrans GP* при постоянной скорости движения сжимающей пластины  $0.1 \text{ мм/с}$ . Погрешность определения максимальной нагрузки, выдерживаемой матери-



**Рис. 5.** Установка для измерения модуля упругости, сконструированная на основе реологической модели Максвелла: чашка весов (1); образец криогеля (2); микрометр (3); шток микрометра (4); головка микрометра (5); штатив с лапкой (6).

**Таблица 2.** Физико-механические и теплотворные свойства сухих брикетов

Состав исходных композиций для получения криогелей, мас. %	Состав сухих брикетов, мас. %	Предел прочности на сжатие R, МПа	Теплотворная способность Q, МДж/кг
ПВС	100	—	27.0
Кокс	100	—	29.3
ПВС	10	16.7	28.5
Кокс	50	83.3	
Вода	40	0	
ПВС	5	9.0	28.7
Кокс	50	91.0	
Вода	45	0	
ПВС	5	6.7	28.8
Кокс	70	93.3	
Вода	25	0	
ПВС	5	8.3	29.8
Кокс	50	83.4	
Минеральное масло	5	8.3	
Вода	40	0	
ПВС	5	6.7	28.0
Уголь	70	93.3	
Вода	25	0	
ПВС	5	20.0	15.3
Опилки	20	80.0	
Вода	75	0	
ПВС	5	14.3	14.2
Торф	30	85.7	
Вода	65	0	

алом, составляет 1%. Полученные результаты представлены в табл. 2. Влагостойкость брикетов, сформированных при их криоструктурировании с водным раствором ПВС, исследовали при комнатной температуре и установили, что при нахождении в воде в течение нескольких суток они не разрушаются [9].

Для определения теплотворной способности компонентов (Q, МДж/кг) брикетов использовали термический анализ, который проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jpiter фирмы Netzsch. Установили также, что брикеты, наполненные мелкодисперсным коксом, имеют зольность около 10% [15].

В табл. 2 представлены составы и физико-механические и теплотворные свойства сухих брикетов, величина которых свидетельствует о возможности их транспортировки и применения в промышленных и бытовых целях.

Проведенные исследования и полученные результаты свидетельствуют о том, что криогели могут служить полимерной матрицей для структурирования дисперсных материалов органического происхождения. Высушенные изделия, полученные из криоструктуратов, наполненных мелкими частицами горючего вещества, которые обладают свойствами химических восстановителей, способных к реакциям окисления, имеют высокую теплотворную способность и могут быть использованы в качестве топливных брикетов. Также установлено, что введение твердых ингредиентов в структуру криогеля приводит к значительному увеличению модуля упругости криогелей и предела прочности сухих изделий, что делает возможным транспортирование этих твердых топлив в виде брикетов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. М.: Стройиздат, 1990. 352 с.
2. Асминин В.Ф., Зарцына С.С., Бельчинская Л.И. // Экология и промышленность России. 2004. № 11. С. 18.
3. Тугов А.Н. // Теплоэнергетика. 2013. № 9. С. 1.
4. Попов С.Н., Буренина О.Н., Николаева Л.А., Соловьев Т.М. // ХТТ. 2018. № 4. С. 69. [Solid Fuel Chemistry, 2018, vol. 52, no. 4, p. 275. <https://doi.org/10.3103/S0361521918040092> <https://doi.org/10.1134/S0023117718040096>
5. Головичев А.И., Никишанин М.С., Мегера В.С., Жарков С.В. Способ получения топливных брикетов. Пат. 2298028 РФ // Б.И. 2007. № 12. С. 7.
6. Станкевич С.И., Дружинина Т.В., Харченко И.М., Кряжев Ю.Г. // ХТТ. 2007. № 1. С. 51. [Solid Fuel Chemistry, 2007, vol. 41, no. 1, p. 45. <https://doi.org/10.3103/S0361521907010107>
7. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 144 с.
8. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.: АН СССР, 1960. Т. 2. 868 с.
9. Фуфаева М.С., Алтунина Л.К., Манжай В.Н., Буяков А.С. // ХТТ. 2021. № 3. С. 24. [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 55, no. 3, p. 154. <https://doi.org/10.3103/S036152192103006X> <https://doi.org/10.31857/S0023117721030063>

10. Лозинский В.И. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 641.
11. Алтунина Л.К., Манжсай В.Н., Фуфаева М.С. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 10. С. 1689.
12. Манжсай В.Н., Фуфаева М.С., Болгару К.А., Регер А.А. // Журн. прикл. химии. 2021. Т. 94. № 6. С. 716. [Russian Journal of Applied Chemistry, 2021, vol. 94, no. 6, p. 731. <https://doi.org/10.1134/S1070427221060057>] <https://doi.org/10.31857/S0044461821060050>
13. Манжсай В.Н., Фуфаева М.С. // Химия и технология топлив и масел. 2015. № 5. С. 40.
14. Манжсай В.Н., Фуфаева М.С. // Коллоидный журн. 2014. Т. 76. № 4. С. 495.
15. Манжсай В.Н., Фуфаева М.С., Егорова Л.А. // ХТТ. 2013. № 1. С. 44. [Solid Fuel Chemistry, 2013. V. 43, no. 1, p. 43. <https://doi.org/10.3103/S0361521913010060>]
16. Фуфаева М.С., Фисенко Д.В., Манжсай В.Н., Бондалетов В.Г., Алтунина Л.К. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2019. Т. 12. № 2. С. 166. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0116>
17. Подорожко Е.А., Воронцова Т.В., Лозинский В.И. // Коллоидный журн. 2012. Т. 74. № 1. С. 115.

УДК 547.992:621.792.3

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНООБРАБОТКИ ОКИСЛЕННОГО УГЛЯ НА СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2023 г. Н. В. Юдина<sup>1,\*</sup>, А. В. Савельева<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: natal@ipc.tsc.ru

\*\*e-mail: anna@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 18.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Представлены результаты исследования влияния механической энергии на свойства гуминовых кислот в процессе механообработки окисленного угля в планетарной мельнице. Показано, что при механическом воздействии на уголь в присутствии щелочных и окислительно-щелочных реагентов в мельнице планетарного типа, где мелющими телами выступали стальные шары, выход гуминовых кислот возрастает на 25–33%, снижается молекулярная масса и повышается содержание функциональных групп по сравнению с гуминовыми кислотами, полученными при механообработке с керамическими шарами. Изменение плотности шаров оказывает влияние на механику их движения и величину энергии при падении.

Ключевые слова: окисленный уголь, механохимическое воздействие, стальные и керамические шары, гуминовые кислоты, свойства

DOI: 10.31857/S0023117723020184, EDN: CBZQDB

### ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) являются основной органической составляющей окисленного угля. Окисленный уголь относится к классу сложных многокомпонентных, полидисперсных полукolloидно-высокомолекулярных систем. Содержащиеся в нем битумы, гуминовые кислоты, остаточный уголь формируют органоминеральные комплексы. Связи между компонентами в комплексах гарантируют стабильность состава органических веществ и защищают их от разложения [1, 2]. Для разрушения структуры органоминерального комплекса и извлечения ГК применяют механохимическую активацию, достигающую максимальной эффективности на стадии последующего экстрагирования [3–10].

Механохимическое воздействие заключается не только в увеличении эффективной поверхности компонентов смеси, уменьшении диффузионных затруднений, но и химическом превращении целевых веществ [10–12]. Методом спектроскопии ЭПР зафиксировано значительное повышение концентрации парамагнитных центров при механической активации углей, зависящее от интенсивности и продолжительности обработки, характера реакционной среды, состава и свойств органического вещества угля и других условий проведения обработки [10, 13].

Механическое воздействие на вещество представляет некоторую комбинацию давления и сдвига. Поле напряжений при механообработке возникает не во всем объеме твердой частицы, а только на ее контакте с рабочим телом. Вследствие этого одним из факторов, влияющих на эффективность механообработки, является энергия удара мелющих тел. При этом механическая энергия, передаваемая образцу, может достигать  $10^2$ – $10^3$  кДж/г [14]. В процессе механической обработки наряду с измельчением и получением максимальной поверхности вещества происходит накопление энергии в виде дефектов или других изменений в твердом веществе, позволяющих снизить энергию активации последующего химического превращения [15]. Наиболее эффективна механическая обработка за счет свободного удара и напряжений трения.

Цель работы – исследование влияния условий механообработки окисленного угля на физико-химические свойства выделенных гуминовых кислот.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись гуминовые кислоты, выделенные из окисленного бурого угля (ОБУ) месторождения Чуй-Кэнул (Китай), ха-

**Таблица 1.** Влияние условий механообработки угля на выход гуминовых кислот

Образец	Содержание ГК, мас. %	
	ГКс	ГКк
ОБУ	53.8	53.8
ОБУ1	71.0	60.2
ОБУ2	79.8	63.5

рактирующегося зольностью 16.7 мас. % и влажностью 16.8 мас. %.

Уголь предварительно измельчался в дезинтеграторе Nossen 8255 до размера частиц 1–3 мм (частота вращения измельчающих частей 3000 оборотов/мин). Механообработку (МО) угля проводили в мельнице планетарного типа АГО-2 в присутствии 8 мас. % NaOH (ОБУ1) и окислительно-щелочного комплекса, включающего – 5% NaOH, 2% Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ОБУ2), в следующем режиме: частота вращения барабанов – 1820 об/мин<sup>-1</sup>, центробежное ускорение – 600 м/с<sup>2</sup>, время – 2 мин. Мелющими телами являлись стальные и керамические шары диаметром 8–10 мм. Плотность стальных шаров 7800 кг/м<sup>3</sup> и шаров из диоксида циркония 5680 кг/м<sup>3</sup>.

Гуминовые кислоты из необработанного угля ГК и после МО с керамическими шарами ГК1к и ГК2к выделяли из угля 0.1 н NaOH, со стальными шарами ГК1с и ГК2с – водой при 20°C в течение 1 ч.

Методом обратного потенциометрического титрования определяли содержание кислых ионогенных групп на лабораторном рН-метре “Анион 4100” (Россия). Во время титрования ГК ионную силу раствора поддерживали на постоянном уровне насыщенным раствором хлорида натрия. На полученных кривых титрования выделяли три четких перегиба в области рН 10–11 (фенольные гидроксилы C<sub>Ar</sub>OH), рН 6.5–9.5 (карбоксильные группы при ароматическом кольце C<sub>Ar</sub>COOH), рН 2.5–6.5 (карбоксильные группы при углеводородных цепочках C<sub>n</sub>COOH). Расчет точки эквивалентности проводили с помощью численной интерполяции.

Исследование функционального состава ГК проводили методом ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрометр *Nikolet 5700* с *Raman* модулем) в таблетках KBr в соотношении 1:300. По результатам ИК-спектроскопии рассчитаны спектральные коэффициенты.

При определении средней молекулярной массы ГК использовали метод гель-проникающей хроматографии на сефадексе G-75 (“Pharmacia”, Швеция) [16]. Элюентом был 7M раствор мочевины. Скорость элюирования составляла 40 мл/ч,

объем элюанта – 2 мл. Оптическую плотность элюата измеряли при длине волны 465 нм на приборе 2800 *UV/VIS SPECTROPHOTOMETER UNICO*. Расчет средней молекулярной массы проводили по формуле:

$$\lg MM = 5.624 - 0.752 (V_e/V_0), \quad (1)$$

где MM – средняя молекулярная масса, V<sub>e</sub> – объем элюата, мл; V<sub>0</sub> – объем растворителя между гранулами (“свободный” объем колонки), мл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Условия проведения МО угля оказывают существенное влияние на выход ГК (табл. 1). После МО угля со стальными шарами в присутствии щелочного (ОБУ1) и окислительно-щелочных (ОБУ2) реагентов гуминовые кислоты экстрагируются водой за счет образования водорастворимых гуматов. Эффект такой обработки основан на переводе протонированной формы гуминовых кислот в форму гумата натрия, обладающую более высокой растворимостью. Выход гуминовых кислот ГК2с при МО угля комплексом реагентов возрастает до 79.8% за счет увеличения щелочности среды.

При обработке ОБУ1 и ОБУ2 в мельнице с керамическими шарами в присутствии аналогичных реагентов ГК1к и ГК2к выделяются только при экстракции 0.1 н NaOH и в меньшем количестве, чем при МО со стальными шарами (табл. 1). Очевидно, в этом случае происходит частичное образование водорастворимых гуматов, что может быть связано с изменением механики движения керамических шаров и снижением величины энергии при падении за счет уменьшения их плотности.

Методом потенциометрического титрования определено содержание ионогенных групп в гуминовых кислотах (табл. 2). Кислородсодержащие группы – гидроксильные, карбоксильные, метоксильные, входящие в состав каркасной и периферической части ГК, являются преобладающими. Благодаря кислым функциональным группам происходит формирование дисперсных структур в растворах ГК при пептизации. Прочность связей между макромолекулами зависит от их содержания, способности к диссоциации и замещению поливалентными ионами. Функциональные группы макромолекул ГК диссоциируют в определенном интервале рН [17].

В необработанном угле карбоксильные группы гуминовых кислот частично находятся в форме устойчивых комплексов, которые не полностью диссоциируют в водном растворе, частично реагируют с гидроксидом натрия, обмениваясь на ионы H<sup>+</sup>. После МО угля с 8% NaOH в составе ГК1с возрастает содержание гидроксильных и

**Таблица 2.** Функциональный состав гуминовых кислот

Объект	Содержание, мг-экв/г					
	C <sub>Ar</sub> OH		C <sub>Ar</sub> COOH		C <sub>n</sub> COO <sup>-</sup>	
	ГКс	ГКк	ГКс	ГКк	ГКс	ГКк
ОБУ	9.1 ± 0.1*	9.1 ± 0.1	6.3 ± 0.2	6.3 ± 0.2	1.6 ± 0.1	1.6 ± 0.1
ОБУ1	11.8 ± 0.1	9.1 ± 0.1	7.4 ± 0.2	6.5 ± 0.2	2.4 ± 0.1	3.5 ± 0.1
ОБУ2	12.1 ± 0.2	9.5 ± 0.1	7.8 ± 0.1	5.9 ± 0.1	2.9 ± 0.2	3.1 ± 0.2

**Таблица 3.** Спектральные коэффициенты в ИК-спектрах гуминовых кислот

Образец	$D_{1720}/D_{1610}$	$D_{1260}/D_{1610}$	$D_{1060}/D_{1610}$
ГК	0.77	0.75	0.51
ГК1с	0.88	0.78	0.66
ГК1к	0.72	0.68	0.37
ГК2с	0.90	0.81	0.71
ГК2к	0.79	0.73	0.44

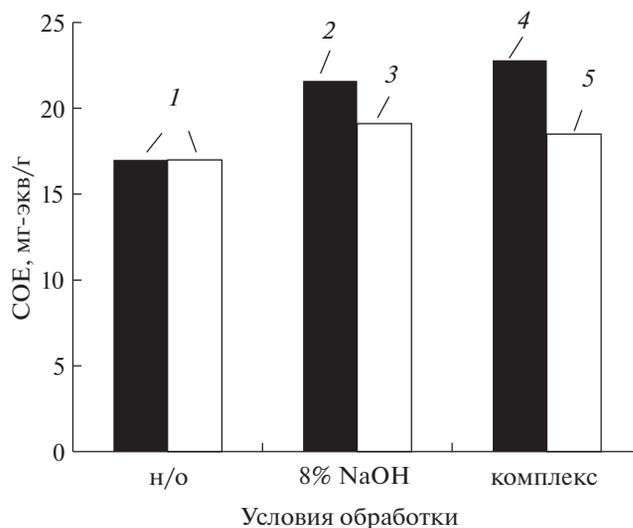
карбоксильных групп. Образование новых функциональных групп в ГК2с, в большей степени гидроксильных, отмечается при МО угля с комплексом окислительно-щелочных реагентов (табл. 2).

В ГК1к и ГК2к не наблюдается изменений в содержании гидроксильных и карбоксильных групп при ароматическом кольце. Количество карбоксильных групп в углеводородных структурах ГК1к и ГК2к возрастает в 2 раза, что может быть связано, большей степени, с деструкцией при механообработке (табл. 2).

Сорбционная обменная емкость (СОЕ) ГК определяется общим количеством функциональных групп. СОЕ образцов ГК1с и ГК2с повышается на 23–26% (рис. 1). Максимальной сорбционной обменной емкостью характеризуются ГК2с (22.8 мг-экв/г). Увеличение значений СОЕ для образцов ГК1к и ГК2к незначительное 11% (рис. 1), происходит за счет вклада карбоксильных групп в углеводородных структурах (рис. 1, табл. 2).

Структурные изменения гуминовых кислот анализировали методом ИК-спектроскопии. Для расчета спектральных коэффициентов в ИК-спектрах выбраны полосы поглощения: 1720 см<sup>-1</sup>, соответствующая связи С=О, преимущественно в карбоксильных группах, 1260 см<sup>-1</sup> – валентным колебаниям С–О и О–Н, 1610 см<sup>-1</sup> – валентным колебаниям С=C сопряженных групп в ароматических структурах, 1060 см<sup>-1</sup> – спиртовым группам. Полоса 1610 см<sup>-1</sup>, отвечающая за устойчивое к различного рода воздействиям “ядро” ГК, используется для нормирования ИК-спектра. В табл. 3 приведены спектральные коэффициенты,

представляющие отношение оптической плотности указанных полос поглощения к оптической плотности полосы поглощения 1610 см<sup>-1</sup>. Значение коэффициента  $D_{1720}/D_{1610}$ , характеризующего условное содержание карбоксильных групп, существенно возрастает в ГК1с и ГК2с и практически не изменяется в ГК1к и ГК2к. Увеличение коэффициентов  $D_{1260}/D_{1610}$  и  $D_{1060}/D_{1610}$  для ГК2с свидетельствует о формировании более окисленных форм гуминовых кислот при МО угля с окислительно-щелочными реагентами.

**Рис. 1.** Влияние условий механообработки угля на сорбционную обменную емкость: 1 – ГК из необработанного угля; 2 – ГК1с; 3 – ГК1к; 4 – ГК2с; 5 – ГК2к.

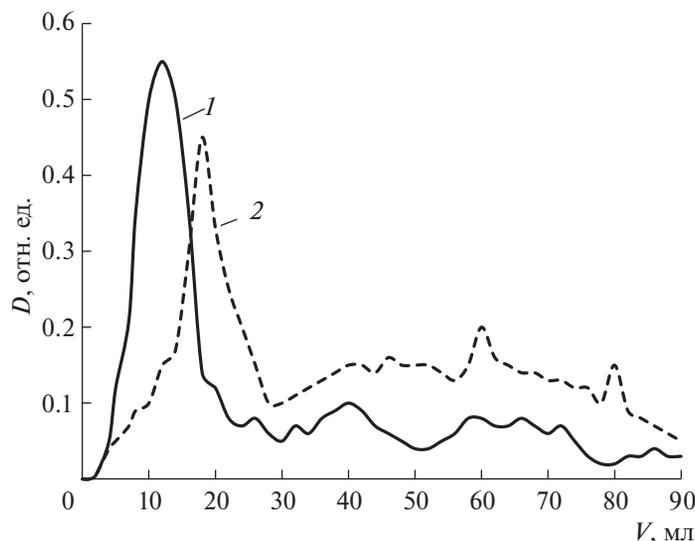


Рис. 2. Гель-хроматограммы элюирования гуминовых кислот: 1 – ГК1к; 2 – ГК1с.

Гель-хроматограммы элюирования гуминовых кислот приведены на рис. 2. Макромолекулы гуминовых кислот находятся в растворе в виде укрупненных фрагментов, объединений, содержащих большое количество функциональных групп. Согласно принципу эксклюзионной гель-хроматографии, более крупные молекулы не задерживаются в порах геля, проходят по колонке и фиксируются раньше молекул с меньшими размерами. Кривые элюирования, представленные на рис. 2, свидетельствуют об одинаковом поли-

дисперсном характере распределения исследуемых образцов. В большем количестве в составе всех исследуемых образцов присутствует высокомолекулярная фракция, определяемая вначале измерения. В результате МО угля происходит разрушение крупных ассоциатов ГК, что приводит к уменьшению их размеров и молекулярной массы. За счет этого для ГК1с отмечаются снижение интенсивности основного пика и смещение в область низкомолекулярных фракций по сравнению с ГК1к.

Значения рассчитанных средних молекулярных масс приведены на рис. 3. Средняя молекулярная масса исходных ГК 39.9 кДа. Более значительное снижение молекулярной массы ГК1с и ГК2с после механообработки угля по сравнению с ГК1к и ГК2к является важным показателем модификации гуминовой структуры, увеличением доступности функциональных групп и разрушением укрупненных агрегированных фрагментов [17].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффективность механического воздействия на окисленный уголь зависит от многих факторов, одним из которых является энергия удара мелющих тел. Использование в качестве мелющих тел керамических шаров повысило выход гуминовых кислот из угля на 11–16%, а применение стальных шаров – на 25–33%, что может быть связано с изменением механики их движения и величины энергии при падении.

Снижение молекулярной массы ГК после механообработки угля со стальными шарами свидетельствует о модификации их структуры и разру-

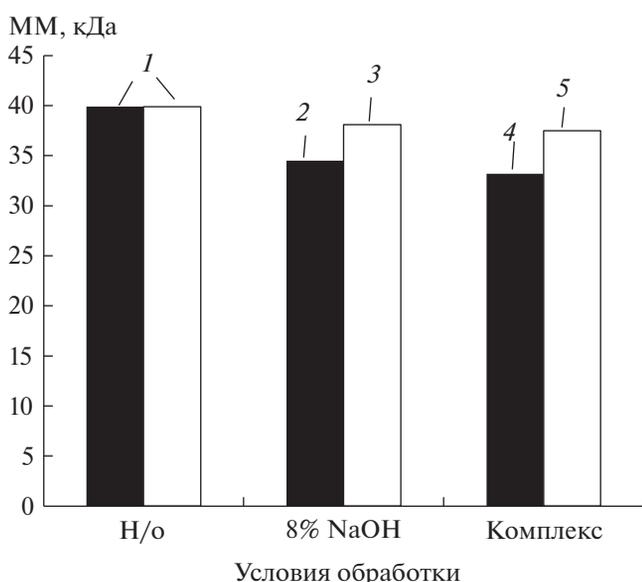


Рис. 3. Влияние условий механообработки угля на среднюю молекулярную массу гуминовых кислот: 1 – ГК из необработанного угля; 2 – ГК1с; 3 – ГК1к; 4 – ГК2с; 5 – ГК2к.

шении укрупненных агрегированных фрагментов.

Увеличение содержания фенольных и карбоксильных групп в структуре гуминовых кислот и их сорбционной обменной емкости после механообработки угля со стальными шарами в присутствии окислительно-щелочных реагентов обусловлено появлением новых групп в результате окисления, а также их освобождением в результате разрушения устойчивых комплексов с металлами.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bossuyt H., Six J., Hendrix P.F.* // *Soil Biol. Biochem.* 2005. V. 37. P. 251.  
<https://doi.org/10.1016/J.SOILBIO.2004.07.035>
2. *Lal R.* // *Science.* 2004. V. 304. P.1623.
3. *Мальцева Е.В., Нечаев Л.В., Юдина Н.В., Чайковская О.Н.* // *ХТТ.* 2017. № 1. С. 3. [*Solid Fuel Chemistry*, 2017, vol. 51, no. 1, p. 3.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521917010062>.  
<https://doi.org/10.7868/S0023117717010066>
4. *Савельева А.В., Мальцева Е.В., Юдина Н.В.* // *ХТТ.* 2017. № 1. С. 56. [*Solid Fuel Chemistry*, 2017, vol. 51, no. 1, p. 51.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521917010098>.  
<https://doi.org/10.7868/S0023117717010091>
5. *Иванов А.А., Мальцева Е.В., Юдина Н.В.* // *ХТТ.* 2016. № 1. С. 9. [*Solid Fuel Chemistry*, 2016, vol. 50, no. 1. P. 7.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521916010055>.  
<https://doi.org/10.7868/S0023117716010059>
6. *Urazova T.S., Bychkov A.L., Lomovskii O.I.* // *Russian chemical Bulletin.* 2015. V. 64. I. 5. P. 1183.
7. *Скрипкина Т.С., Бычков А.Л., Тихова В.Д., Ломовский О.И.* // *Химия твердого топлива.* 2018. № 6. P. 16–21. [*Solid Fuel Chemistry*, 2018, vol. 52, no. 6. P. 356.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521918060101>  
<https://doi.org/10.1134/S0023117718060117>
8. *Ломовский О.И., Болдырев В.В.* *Механохимия в решении экологических задач: аналитический обзор.* Новосибирск.: ГПНТБ СО РАН. 2006. Сер. Экология. Вып. 79. 221 с.
9. *Baláz P., LaCount R.B., Kern D.G.* // *Fuel.* 2001. V. 80. № 5. P. 665.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00146-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00146-0)
10. *Turčániová L., Baláz P.* // *J. Mat. Synthes. Proc.* 2000. V. 8. № 5–6. P. 365.  
<https://doi.org/10.1023/A:1011310915324>
11. *Boldyrev V.V.* // *Rus. Chem. Rev.* 2006. V. 75. № 3. P. 177.  
<https://doi.org/10.1070/RC2006V075N03ABEH001205>
12. *Skybova M., Turčániová L., Čuvanová S., Zubrik A., Hredzák S., Hudymáčková, L.* // *J. Alloys Compoun.* 2007. V. 434. P. 842.  
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2006.08.310>
13. *Proidakov A.G.* // *Solid Fuel Chemistry.* 2009. V. 43, no. 1, p. 9.  
<https://doi.org/10.3103/S0361521909010030>
14. *Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н.* // *Физика твердого тела.* 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 830. [*Physics of the Solid State.* 2005. V. 47. № 5. P. 856].
15. *Skripkina T.S., Bychkov A.L., Tikhova V.D., Smolyakov B.S., Lomovsky O.I.* // *Environ. Technol. Innov.* 2018. V. 11. P. 74.
16. *El Hajjoui H., Fakharedine N., Baddi G.A., Winterton P., Bailly J.R., Revel J.C., Hafidi M.* // *Bioresourc. Technol.* 2007. V. 98. № 18. P. 3513.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.033>
17. *Nasser A., Mingelgrin U.* // *Appl. Clay Sci.* 2012. V. 67. P. 141.  
<https://doi.org/10.1002/CYIN.2013341>

УДК 66.092

## ТЕРМОЛИЗ БУРОГО УГЛЯ В СРЕДЕ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

© 2023 г. М. А. Копытов<sup>1,\*</sup>, С. В. Бояр<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: kma@ipc.tsc.ru

\*\*e-mail: bsv@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Проведен термолиз бурого угля при температуре 360 и 380°C в среде воды без каталитической добавки и в присутствии катализатора на основе оксидов железа, изучен состав полученных продуктов. Показано, что использование каталитической добавки в ходе термолиза угля в среде воды приводит к увеличению выхода жидких и газообразных углеводородов, при этом в жидких продуктах увеличивается доля мальтенов, а в газообразных существенно возрастает содержание водорода и оксидов углерода.

Ключевые слова: бурый уголь, термолиз, аква термолиз, продукты термолиза, битумоид

DOI: 10.31857/S0023117723020068, EDN: BJVUSG

### ВВЕДЕНИЕ

В связи со снижением запасов легких и средних нефтей и высоким спросом на продукты нефтехимической промышленности в будущем будет остро стоять проблема использования альтернативного сырья. Особое внимание привлекают бурые угли, запасы которых значительны, но их переработка в России и в мире пока находится на низком уровне [1].

На данный момент бурые угли в незначительном количестве используются в качестве энергетического ресурса путем их сжигания или газификации [2]. Использование бурого угля ограничено из-за его высокой влажности (до 60 мас. %) и низкой теплотворной способности (20–25 МДж/кг) [3].

Обогащение бурых углей возможно в процессе гидротермальной конверсии [3–5], в результате чего происходит разрушение эфирных связей, удаление алифатических заместителей и снижение общего содержания кислорода в органической массе угля (ОМУ) [6–8], в результате чего гидрофильность углей снижается, а теплотворная способность становится больше.

В процессе гидротермальной конверсии из бурых углей, кроме твердого топлива, возможно получение жидких и газообразных углеводородов [9], одним из способов увеличить выход углеводородных продуктов является использование каталитических добавок. Поэтому целью нашей рабо-

ты являлось исследование влияния каталитической добавки на основе оксидов железа на выход углеводородных компонентов в процессе гидроконверсии бурого угля.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования был бурый уголь Ленского угольного бассейна (Жиганское месторождение) с размером частиц 0.16–0.31 мм. Выбранный уголь имеет следующие исходные характеристики:  $W^a$  13.00–18.2%;  $A^d$  8.4–13.9%;  $V^{daf}$  40.9–45.5%;  $Q_s^{daf}$  26.9–27.5 МДж/кг;  $R_o$  0.46–0.50%,  $d_r$  1.50–1.60 г/см<sup>3</sup> [9]. Уголь предварительно высушивали при температуре 110°C в электрическом сушильном шкафу с естественной вентиляцией воздуха, сушку проводили не менее 4 ч после выхода на режим.

В табл. 1 приведены данные по элементному составу высушенного угля. Содержание углерода, водорода, азота и кислорода определяли на элементном анализаторе *Vario EL Cube*, производства Германии. Усреднение проводили по 3 пробам.

Термолиз угля в среде воды проводили в лабораторном автоклаве высокого давления периодического типа объемом 10 см<sup>3</sup>. В автоклав вносили 2.0 г угля и 5.0 г воды. Эксперименты проводили как без катализатора, так и в присутствии каталитической добавки. Катализатор получали *in situ*,

**Таблица 1.** Характеристики исходного угля

Показатель	Значение
Выход хлороформного битумоида, мас. %	0.28
Фракция, мм	0.16–0.31
Элементный состав, мас. % на <i>daf</i> :	
сера	0.18
азот	1.30
углерод	61.22
водород	4.94
кислород	22.59

для этого использовали *трис*-ацетилацетонат железа (III), который в количестве 0.005 г растворяли в 5.0 г воды, вводили в автоклав, а затем загружали измельченный уголь в количестве 2.0 г. В ходе термолитиза в водной среде *трис*-ацетилацетонат железа (III) претерпевал изменения с образованием оксидов железа. Схему образования каталитических частиц можно представить следующим образом [10]:



Выбор *трис*-ацетилацетонат железа (III) обусловлен тем, что данное соединение хорошо растворяется в воде и при внесении угля прекурсор хорошо распределяется во всем объеме сырья.

После загрузки автоклав закрывали, продували азотом для удаления кислорода и закрывали кран на газоотводящей трубке. Термолитиз проводили в трубчатой печи, продолжительность термолитиза составляла 1 ч, при температуре 360 и 380°C, выбор температурного режима обусловлен тем, что при данных температурах уже начинаются процессы деструкции ОМУ [11].

После термолитиза автоклав вытаскивали из печи и быстро охлаждали до комнатной температуры, затем производили выгрузку продуктов крекинга, сначала через кран производили отбор газообразных продуктов, фиксируя их объем и массу. Определение содержания неуглеводородных компонентов газа и углеводородов производилось по ГОСТ 31371.3-2008 с использованием аппаратно-программного комплекса “*Chromatek – Crystal 5000.2*”.

После отбора газообразных продуктов выгружали жидкие и твердые продукты крекинга. Для полного извлечения продуктов крекинга их экстрагировали хлороформом. Затем для удаления воды из продуктов термолитиза в раствор добавляли ацетон и отгоняли полученную азеотропную смесь на роторном испарителе.

Физико-химические показатели продуктов крекинга определяли по методикам, традиционно применяемым в практике нефтяного анализа [12, 13].

Для выделения асфальтенов пробу разбавляли 40-кратным избытком *n*-гексана и выдерживали раствор в темноте в течение суток. Полученный осадок асфальтенов отфильтровывали, помещали в бумажный патрон. В аппарате Сокслета асфальтены промывали горячим гексаном для удаления остатков мальтенов. Полученные после выделения асфальтенов мальтены наносили на силикагель АСК, который загружали в аппарат Сокслета. Сначала *n*-гексаном экстрагировали масла (концентрат насыщенных и ароматических УВ), а затем смесью бензола и этанола (1 : 1) – смолы. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, высушивания и доведения до постоянного веса определяли соответственно содержание масел и смол.

Состав газообразных и жидких продуктов конверсии угля в водной среде представлен в табл. 2.

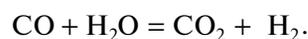
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия эксперимента и состав продуктов термолитиза представлены в табл. 2. Из данных таблицы видно, что на выход жидких и газообразных продуктов влияет как температура, так и каталитическая добавка.

При термолитизе угля при 360°C выход жидких продуктов составляет всего 1.74 мас. % (на массу загруженного угля), в составе полученных продуктов преобладают асфальтены, выход газообразных продуктов составляет около 0.70 мас. %, в составе газообразных продуктов преобладают оксиды углерода, которые образуются в процессе деструкции карбоксильных и карбонильных групп ОМУ.

Увеличение температуры процесса с 360 до 380°C приводит к увеличению выхода жидких продуктов более чем в 2 раза с 1.74 до 3.62 мас. %, при этом основным компонентом продуктов являются мальтены (смолы и масла), отношения выхода мальтены/асфальтены увеличиваются с 2.7 до 3.1.

Выход газообразных продуктов увеличивается с 0.70 до 1.10 мас. %, в составе газообразных продуктов содержание углеводородных компонентов увеличивается в 2–5 раза, оксидов углерода в 1.5 раза. Более высокий выход оксидов углерода и появление в составе газообразных продуктов водорода могут объясняться так же протеканием процессов с участием воды [11]:



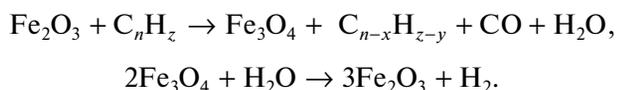
Наиболее заметно выход и состав продуктов меняются при внесении каталитической добавки и увеличении температуры процесса с 360 до 380°C. При внесении каталитической добавки выход газообразных продуктов увеличивается в

**Таблица 2.** Выход жидких и газообразных продуктов

Показатель	С катализатором		Без катализатора	
	380	360	380	360
Температура процесса, °С	380	360	380	360
Состав жидких продуктов, % на массу загруженного угля				
Масла	5.21	1.97	1.59	0.58
Смолы	1.91	0.94	1.15	0.50
Асфальтены	1.32	0.41	0.88	0.66
Общий выход жидких продуктов, % на массу загруженного угля	8.44	3.31	3.62	1.74
Состав газообразных продуктов, % на массу загруженного угля				
H <sub>2</sub>	0.005	0.001	0.001	—
CH <sub>4</sub>	0.095	0.015	0.033	0.009
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.044	0.011	0.035	0.007
CO + CO <sub>2</sub>	1.935	0.865	0.976	0.662
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.021	0.008	0.021	0.007
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.007	0.005	0.007	0.004
C <sub>4+</sub>	0.008	0.008	0.028	0.013
Общий выход газообразных продуктов, % на массу загруженного угля	2.116	0.913	1.101	0.702

1.3–1.9 раза, а жидких в 1.9–2.3 раза, при этом в жидких продуктах увеличивается доля мальтенов и сокращается относительное количество асфальтенов. Это указывает на протекание более глубоких процессов деструкции как самой ОМУ, так и вторичных процессов термической деструкции.

При 380°C в присутствии каталитической добавки выход жидких продуктов составляет около 8.4 мас. %, а газообразных 2.1 мас. %. В жидких продуктах, полученных в присутствии каталитической добавки, в сравнении с продуктами, полученными без катализатора, отношение мальтены/асфальтены увеличивается с 3.1 до 5.4. Увеличение доли мальтенов и суммарного выхода продуктов указывает на более высокое отношение Н/С в продуктах и объясняется участием молекул воды не только в растворение, но в деструкции и гидрировании компонентов ОМУ в присутствии каталитической добавки. Полученные из трис-ацетилацетоната железа (III) *in situ* частицы оксида железа способствуют процессам деструкции сырья по следующим схемам [11]:



Влияние оксидов железа на процесс деструкции компонентов ОМУ подтверждается данными состава газообразных продуктов. Внесение катализатора приводит к увеличению выхода водорода в 5 раз, а оксидов углерода в 2 раза, что может

подтверждать участие оксидов железа в процессе. Так же при термоллизе в присутствии оксидов железа в газообразных продуктах в 3 раза увеличивается выход метана.

Таким образом, показано, что использование каталитической добавки на основе оксидов железа, полученных *in situ*, позволяет увеличить выход жидких и газообразных продуктов в процессе гидротермальной конверсии бурого угля.

## ВЫВОДЫ

Наиболее заметно выход продуктов гидроконверсии бурого угля увеличивается при температуре процесса 380°C в присутствии каталитической добавки. При данных условиях выход жидких продуктов составляет около 8.4 мас. %, а газообразных 2.1 мас. %. В жидких продуктах, полученных в присутствии каталитической добавки в сравнении с продуктами, полученными без катализатора, отношение мальтены/асфальтены увеличивается с 3.1 до 5.4. Увеличение доли мальтенов объясняется участием молекул воды не только в растворение, но и в деструкции и гидрировании компонентов ОМУ в присутствии каталитической добавки.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Мини-

стерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ashida R., Morimoto M., Makino Y., Umemoto S., Nakagawa H., Miura K., Saito K., Kato K.* // *Fuel*. 2009. V. 88. № 8. P. 1485.
2. *Li C.Z.* // *Fuel*. 2007. V. 86. № 12–13. P. 1664.
3. *Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Sokol M.Ya., Fedorova N.I., Kashirtsev V.A.* // *J. Supercrit. Fluids*. 2012. V. 62. P. 155.
4. *Sakaguchi M., Laursen K., Nakagawa H., Miura K.* // *Fuel Process. Technol.* 2008. V. 89. № 4. P. 391.
5. *Morimoto M., Nakagawa H., Miura K.* // *Energy and Fuels*. 2010. V. 24. № 5. P. 3060.
6. *Wang Z., Shui H., Pei Z., Gao J.* // *Fuel*. 2008. V. 87. № 4–5. P. 527.
7. *Zeng C., Favas G., Wu H., Chaffee A.L., Hayashi J., Li C.-Z.* // *Energy and Fuels*. 2006. V. 20. № 1. P. 281.
8. *Zeng C., Clayton S., Wu H., Hayashi J., Li C.-Z.* // *Energy and Fuels*. 2007. V. 21. № 2. P. 399.
9. *Копытов М.А., Головкин А.К.* // *ХТТ*. 2013. № 6. С. 59. [*Solid Fuel Chemistry*, 2013, vol. 47, no. 6, p. 370. <https://doi.org/10.3103/S0361521913060049>] <https://doi.org/10.7868/S0023117713060042>
10. *Нальгиева Х.В., Копытов М.А., Чешкова Т.В., Кривцов Е.Б., Мамонтов Г.В.* // *Нефть. Газ. Новации*. 2021. № 6. С. 13.
11. *Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В.* *Химия и переработка угля*. М.: Химия, 1988. 336 с.
12. *Головкин А.К., Копытов М.А., Шаронова О.М., Курик Н.П., Аншиц А.Г.* // *Катализ в промышленности*. 2015. № 4. С. 65. [*Catalysis in Industry*. 2015, vol. 7, no. 4, p. 293. <https://doi.org/10.1134/S2070050415040078>]
13. *Камьянов В.Ф.* *Химический состав нефтей Западной Сибири*. Новосибирск: Наука, 1988. 288 с.

УДК 66.092

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА КАШПИРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2023 г. М. В. Можайская<sup>1,\*</sup>, Г. С. Певнева<sup>1,\*\*</sup>, Е. Б. Кривцов<sup>1,\*\*\*</sup>, П. В. Пантилов<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: [mozhayskaya@ipc.tsc.ru](mailto:mozhayskaya@ipc.tsc.ru)

\*\*e-mail: [pevneva@ipc.tsc.ru](mailto:pevneva@ipc.tsc.ru)

\*\*\*e-mail: [john@ipc.tsc.ru](mailto:john@ipc.tsc.ru)

\*\*\*\*e-mail: [6tinygamer10@gmail.com](mailto:6tinygamer10@gmail.com)

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 17.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Изучен крекинг горючего сланца Кашпирского месторождения при различных температурах (425, 450 и 475°C) и продолжительности процесса (40, 60, 80 и 100 мин). Показано, что при температуре крекинга 450°C и продолжительности 100 мин достигается наибольший выход жидких продуктов и выход масел в их составе. Увеличение температуры и продолжительности крекинга приводит к увеличению содержания углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> в составе газообразных продуктов в 2–5 раз. Масла, выделенные из жидких продуктов крекинга горючего сланца, на 30–45% состоят из полициклических ароматических углеводородов. Установлено, что повышение температуры и продолжительности крекинга приводит к увеличению содержания фракций НК–360°C в составе жидких продуктов.

Ключевые слова: *горючий сланец, крекинг, жидкие продукты, масла, смолы, асфальтены, фракционный состав*

DOI: 10.31857/S002311772302010X, EDN: BPOCEV

### ВВЕДЕНИЕ

Увеличение доли тяжелых нефтей и поступающих на переработку нефтяных остатков приводит к потребности совершенствования существующих и разработки новых методов увеличения глубины их переработки. Для частичного замещения легкого нефтяного сырья в качестве альтернатив рассматриваются такие ресурсы, как природные битумы, тяжелые нефти, нефтяные остатки, бурые угли, горючие сланцы (ГС) [1, 2]. Согласно отчету Мирового Энергетического Совета за 2016 г. общие ресурсы горючих сланцев оцениваются в 6.05 трлн баррелей сланцевой нефти, что почти в 3.5 раза превышает доказанные запасы нефти. В настоящее время существуют различные способы переработки ГС с целью получения сланцевого газа и смолы для энергетических целей [3, 4], изготовления препаратов-стимуляторов роста растений и гербицидов [5]. Основными промышленными способами являются ожигение, газификация, коксование и полукоксование. Процессы коксования, в основном, предназначены для получения коксового газа, но по причине очень высокого содержания минераль-

ных веществ имеет достаточно ограниченное применение. Полукоксованием получают не только газообразное, но и жидкое котельное топливо. Газификация рассматривается в качестве одного из методов подготовки высокосернистых и низкосортных твердых горючих ископаемых к сжиганию на электростанциях [6, 7]. Перечисленные процессы переработки имеют ряд существенных недостатков: все они протекают в условиях высоких температур и давлений. Однако высокие показатели зольности затрудняют переработку ГС – температура плавления золы ниже температуры, при которой сжигают горючие сланцы, из-за чего образуются шлаковые отложения, которые снижают эффективность переработки [8]. Низкая реакционная способность органического вещества ГС требует усовершенствования старых и применения новых высокоэффективных методов воздействия с целью получения полезных продуктов. На выход и состав продуктов термической переработки ГС влияет множество факторов, таких как состав исходного ГС, температура, продолжительность процесса и степень измельчения сланцевой породы (размер частиц) и пр.

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики ГС

Компонент ГС		Содержание, мас. %
Минеральная часть	Карбонаты	25.49
	Силикаты	37.42
Органическая часть	Кероген	36.19
	Битумоиды	0.99
Элементный состав керогена	C	60.77
	H	6.97
	S	11.28
	N	1.34
	O	19.64

Цель работы – изучение влияния условий (температура и продолжительность) крекинга горючего сланца Кашпирского месторождения в реакторе-автоклаве на состав газообразных и жидких продуктов.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбран горючий сланец Кашпирского месторождения Волжского бассейна, физико-химические характеристики которого представлены в табл. 1. Кашпирский ГС характеризуется высоким содержанием нерастворимого органического вещества (ОВ) – керогена (36.19 мас. %), является высокосернистым (11.28 мас. %). Сланец измельчали на шнековой мельнице, отбирая фракцию 0.15–0.5 мм. Далее полученную фракцию ГС подвергли дебитуминизации, выделение битумоидов проводили по методикам, описанным в [9].

Крекинг дебитуминизированного ГС проводили в герметичном реакторе из нержавеющей стали в среде воздуха при температурах 400, 425, 450, 475°C и продолжительностью 40, 60, 80 и 100 мин. После крекинга определяли материальный баланс процесса. Проводили анализ состава газообразных и жидких продуктов. Газообразные продукты крекинга отбирали в пробоборник объемом 0.5 дм<sup>3</sup> через гидрозатвор (регистрируя объем отобранного газа и его массу), состав определяли методом газовой хроматографии. Разделение жидких продуктов на масла, смолы и асфальтены проводили по методике [10]. Асфальтены осаждали 40-кратным избытком гексана, выдерживая раствор в течение суток, отфильтровывая выпавшие в осадок асфальтены. Полученный осадок отмывали гексаном от масел и смол. Мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1: 15 по массе), за-

**Таблица 2.** Материальный баланс продуктов крекинга ГС

Условие крекинга		Содержание продуктов крекинга, мас. %		
температура, °C	продолжительность, мин	жидкие	газы	твердые
425	40	18.8	2.7	78.5
	60	18.2	4.4	77.4
	80	17.3	3.8	78.9
	100	17.8	3.9	78.3
450	40	15.5	3.7	80.8
	60	17.1	5.3	77.6
	80	19.8	5.3	74.9
	100	20.3	7.3	72.4
475	40	19.6	5.1	75.3
	60	17.8	6.8	75.4
	80	15.8	7.7	76.5
	100	14.2	8.8	77.0

гружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (1: 1 по объему).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения термической стабильности компонентов ГС Кашпирского месторождения была проведена серия крекингов при температурах 425; 450; 475°C и продолжительности 40, 60, 80 и 100 мин при каждой температуре. Результаты определения материального баланса продуктов крекинга представлены в табл. 2. Учитывая, что в исходном ГС содержание битумоидов не превышает 1 мас. %, основным источником газообразных и жидких продуктов крекинга будет являться кероген. Твердые продукты крекинга включают в себя непрореагировавший кероген, нерастворимые в хлороформе продукты термического преобразования керогена и продукты конденсации новообразованных смол и асфальтенов (коксоподобные вещества), а также минеральную часть ГС, которая при данных температурах не подвергается разложению. Основным показателем эффективности деструкции керогена является выход жидких продуктов.

В зависимости от условий крекинга количество жидких продуктов составляет 14.2–20.3 мас. % (табл. 2). При температурах 425 и 475°C с увеличе-

нием продолжительности выход жидких продуктов уменьшается в 1.1 и 1.4 раза соответственно, что происходит вследствие увеличения скоростей реакций коксо- и газообразования при повышении температуры процесса. При 450 °С с увеличением продолжительности процесса наблюдается обратная тенденция – выход жидких продуктов возрастает с 15.5 до 20.3%.

Выходы газообразных продуктов зависят от температуры и продолжительности крекинга – их содержание изменяется в широком диапазоне – от 2.7 до 8.8 мас. %. Количество твердых продуктов, которые представляют собой непрореагировавший кероген, минеральную часть ГС и продукты термического преобразования керогена и образовавшиеся коксоподобные вещества, изменяется нелинейно и варьирует от 72.4 до 80.8 мас. %.

На основании данных материального баланса процесса крекинга ГС установлено, что максимальная деструкция керогена ГС, а следовательно, и максимальный выход жидких продуктов достигается при 450°С и продолжительности 100 мин. Эти условия являются оптимальными для процесса крекинга ГС Кашпирского месторождения.

Газообразные продукты крекинга ГС имеют одинаковый качественный состав и содержат водород, двуокись углерода и низшие углеводороды (рис. 1). Содержание двуокиси углерода в газообразных продуктах крекинга свидетельствует о протекании реакций декарбоксилирования и декарбонилирования органических соединений. Присутствие незначительного количества водорода в составе газов может свидетельствовать о протекании реакций дегидрирования в структурных фрагментах исходного керогена. Следовые количества непредельных углеводородов указывают на реакции гидрирования образовавшимся водородом алкильных радикалов, образующихся в процессе крекинга. Содержание сероводорода и меркаптанов количественно не определялось, но их присутствие в составе газообразных продуктов установлено органолептическим методом. При увеличении температуры с 425 до 475°С и продолжительности крекинга с 40 до 100 мин в составе газообразных продуктов увеличивается содержание предельных углеводородов состава C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> в 2–5 раз (рис. 1, б–е). Возможно, образование углеводородных газов при термоллизе связано с трансформацией алифатических и нафтеновых структур керогена согласно радикально-цепному механизму.

Состав жидких продуктов крекинга ГС зависит от условий проведения крекинга (табл. 3). При температуре 425°С увеличение продолжительности крекинга приводит к снижению содержания асфальтенов и масел в 1.2 раза, при этом количество смол увеличивается в 1.3 раза (табл. 3).

**Таблица 3.** Вещественный состав жидких продуктов крекинга ГС

Условие крекинга		Содержание, мас. %			
температура, °С	продолжительность, мин	жидкие продукты	мас-ла	смо-лы	асфальтены
425	40	18.8	4.3	3.5	11.0
	60	18.2	4.7	4.1	9.4
	80	17.3	4.3	4.2	8.8
	100	17.8	3.6	4.7	9.5
450	40	15.5	2.4	3.9	9.2
	60	17.1	4.1	3.8	9.2
	80	19.8	4.7	5.5	9.6
	100	20.3	5.2	4.1	11.0
475	40	19.6	5.3	5.0	9.3
	60	17.8	6.1	3.9	7.8
	80	15.8	4.4	4.0	7.4
	100	14.2	3.9	3.8	6.5

Процесс крекинга при температуре 450°С приводит к увеличению содержания в жидких продуктах масел и асфальтенов (в 1.3 раза), а также смол – в 2.2 раза. Жидкие продукты, полученные в оптимальных условиях, обогащены асфальтенами (11 мас. %).

Обратная тенденция наблюдается в экспериментах при 475°С, в которых увеличение продолжительности процесса приводит к снижению количества масел, смол и асфальтенов в 1.4 раза.

Анализ данных группового углеводородного состава продуктов крекинга ГС показал, что масла состоят преимущественно из полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) (табл. 4). Увеличение продолжительности крекинга при температурах 425 и 450°С приводит к снижению содержания ПАУ в 1.2 раза, тогда как при 475°С их содержание в маслах увеличивается в 1.3 раза. Кроме ПАУ, значительную долю масел составляют насыщенные УВ. При крекинге при 425°С с увеличением продолжительности процесса происходит увеличение в 1.4 раза содержания насыщенных УВ. При температурах 450 и 475°С увеличение продолжительности крекинга приводит к снижению содержания насыщенных УВ ~ в 1.5 раза. В составе жидких продуктов с увеличением продолжительности крекинга при температуре 425°С уменьшается содержание моноаренов, тогда как

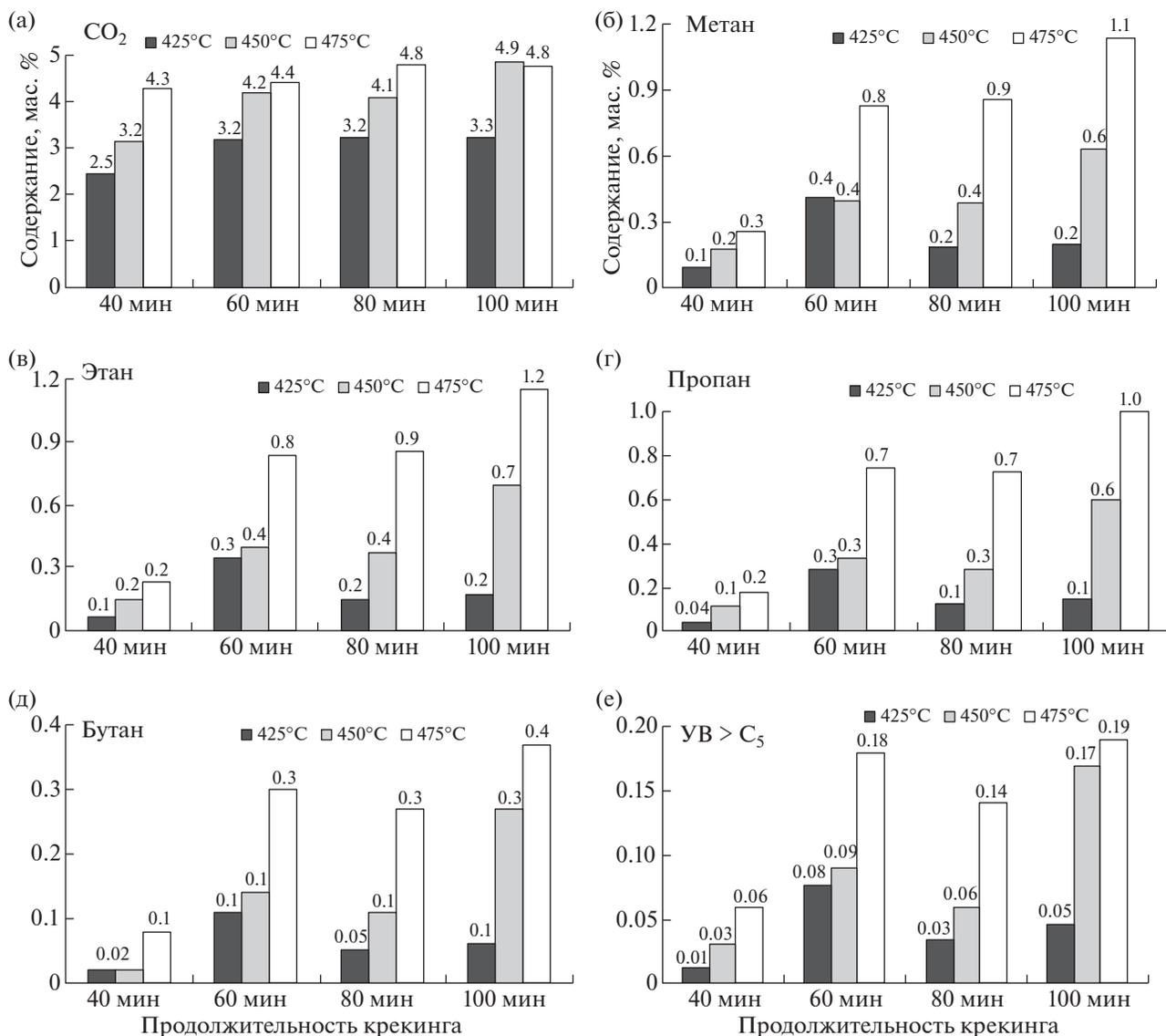


Рис. 1. Состав газообразных продуктов крекинга ГС.

при 450 и 475°C, наоборот, наблюдается увеличение количества моноаренов в 1.2–1.3 раза. Содержание биароматических УВ в зависимости от температуры и продолжительности крекинга изменяется незначительно – в пределах от 10.2 до 12.3 мас. %. Количество триароматических УВ в зависимости от продолжительности крекинга практически не изменяется, тогда как при увеличении температуры процесса от 425 до 475°C их содержание увеличивается в 1.6 раза.

Методом термогравиметрии был определен фракционный состав жидких продуктов крекинга ГС (табл. 5). По результатам термогравиметрического анализа установлено, что на долю фракций выкипающих выше 360°C приходится порядка 81–89 отн. %. Выходы светлых фракций (НК-200

и 200–360°C) увеличиваются с увеличением температуры крекинга и составляют 11–19% на долю жидких продуктов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены закономерности образования жидких, газообразных и твердых продуктов крекинга горючего сланца в зависимости от температуры и продолжительности процесса. При температуре 450°C и продолжительности крекинга 100 мин достигается наибольший выход жидких продуктов с высоким содержанием масел. Показано, что состав жидких продуктов изменяется в зависимости от условий процесса. Масла жидких продуктов крекинга преимущественно состоят из

**Таблица 4.** Групповой углеводородный состав жидких продуктов

Условие крекинга		Содержание, мас. %				
температура крекинга, °С	продолжительность, мин	насыщенные	моно	би	три	ПАУ
425	40	17.3	14.0	10.4	12.6	45.7
	60	19.6	13.8	10.2	11.6	44.9
	80	20.8	13.2	11.8	12.9	41.3
	100	24.4	12.4	12.0	12.0	39.2
450	40	22.8	18.7	12.1	11.3	35.1
	60	21.8	22.5	11.6	10.9	33.2
	80	21.0	23.4	11.9	10.2	33.5
	100	20.1	24.3	12.2	10.9	32.5
475	40	27.5	15.0	11.4	16.6	29.5
	60	24.4	15.5	12.1	15.7	32.4
	80	23.6	16.5	12.3	15.1	32.6
	100	18.9	16.9	11.8	15.5	36.9

**Таблица 5.** Фракционный состав жидких продуктов крекинга ГС

Условие крекинга		Содержание, мас. %			
температура, °С	продолжительность, мин	жидкие продукты	НК–200	200–360°С	>360°С
425	40	18.8	0.05	1.68	16.81
	60	18.2	0.13	2.57	15.52
	80	17.3	0.26	1.95	15.09
	100	17.8	0.33	2.34	15.10
450	40	15.5	0.18	1.53	13.80
	60	17.1	0.22	2.04	14.80
	80	19.8	0.39	2.41	16.93
	100	20.3	0.34	2.71	17.27
475	40	19.6	0.11	1.90	17.55
	60	17.8	0.15	3.18	14.65
	80	15.8	0.29	2.40	13.11
	100	14.2	0.36	2.30	11.57

полициклических ароматических УВ. Анализ фракционного состава жидких продуктов показал, что чем выше температура и продолжительность крекинга, тем больше содержание светлых фракций в их составе.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kang Z., Zhao Y., Yang D. // Appl. Energy. 2020. Т. 269. P. 115121.
2. Lu Y., Wang Y., Zhang J., Wang Q., Zhao Y., Zhang Y. // Energy. 2020. V. 200. P. 117529.
3. Симонов В.Ф., Каширский В.Г., Левушкина Л.В. // Вестн. Саратовск. ун-та. 2008. № 1. С. 77–81.
4. Рыжов А.Н., Авакян Т.А., Сахарова Е.А., Маслова Л.К., Смоленский Е.А., Липидус А.Л. // ХТТ. 2013. № 4. С. 29. [Solid Fuel Chemistry. 2013. vol. 47, no. 2, p. 88–97. <https://doi.org/10.3103/S0361521913020092> <https://doi.org/10.7868/S0023117713020096>
5. Zendejboudi S., Bahadori A. // Gulf Professional Publishing. 2016. 426 p.
6. Shawabkeh A.Q., Abdulaziz M. // Oil Shale. 2013. V. 30. № 2. P. 173.
7. Гольмалиев А.М., Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Емельянова В.С., Малтыкбаева Ж.К. // ХТТ. 2013. № 6. С. 49. [Solid Fuel Chemistry. 2013. vol. 47, no. 6, p. 360–364. <https://doi.org/10.3103/S0361521913060037> <https://doi.org/10.7868/S0023117713060030>
8. Yarboboev T., Sultanov Sh., Aminov F., Navotova D. // Bull. Sci. Pract. 2020. V. 6. No. 7. P. 226.
9. Можайская М.В., Сурков В.Г., Копытов М.А., Головко А.К. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Химия. 2019. Т. 12. № 3. С. 319.
10. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Гринько А.А., Головко А.К. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 461. [Petroleum Chemistry, 2016, vol. 56, no. 8, p. 690–696. <https://doi.org/10.1134/S0965544116080144> <https://doi.org/10.7868/S0028242116050154>

УДК 543.3: 543.635

## СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТОРФОВ РАЗНОГО ТИПА ЮЖНО-ТАЕЖНОЙ ПОДЗОНЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2023 г. О. В. Серебrenникова<sup>1,\*</sup>, И. В. Русских<sup>1,\*\*</sup>, Е. Б. Стрельникова<sup>1,\*\*\*</sup>,  
Ю. А. Харанжевская<sup>2,3,\*\*\*\*</sup>, Д. В. Федоров<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа – филиал СФНЦА РАН,  
634050 Томск, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

\*e-mail: ovs49@yahoo.com

\*\*e-mail: rus@ipc.tsc.ru

\*\*\*e-mail: seb@ipc.tsc.ru

\*\*\*\*e-mail: kharan@yandex.ru

\*\*\*\*\* e-mail: denilletti@gmail.com

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

С использованием хромато-масс-спектрометрического метода исследованы ациклические (*n*-алканы, *n*-алкан-2-оны, жирные кислоты, метиловые эфиры жирных кислот, *n*-альдегиды, сквален, фитон и изомеры фитола) и циклические (серии ди- и тритерпеноидов, стероидов и токоферолов, фитонадион и дигидроактинидиолид) органические соединения в торфах верховых и низинных болот южно-таежной подзоны Западной Сибири, многие из которых являются биологически активными. В низинных торфах преобладают ациклические структуры, среди которых доминируют *n*-алкан-2-оны, в отличие от верховых, в которых преобладают *n*-алканы. Распределение пентациклических тритерпеноидов, *n*-алканов, *n*-алкан-2-онов и метиловых эфиров жирных кислот во многом определяется ботаническим составом торфа, индивидуальный состав стероидов – уровнем минерализации и окислительно-восстановительным потенциалом болотных вод.

Ключевые слова: торф, верховые и низинные болота, *n*-алканы, *n*-алкан-2-оны, жирные кислоты, тритерпеноиды, стероиды

DOI: 10.31857/S0023117723020135, EDN: BPPXAE

Торф является одним из широко распространенных твердых горючих ископаемых. Во всем мире добыча и переработка торфа являются высококорентабельными (30–40%) и перспективными видами деятельности. Мировая потребность в торфе имеет четко выраженную тенденцию к неуклонному росту. Самый высокий экспорт торфа и торфяной продукции на современном этапе отмечается в Германии – 1700 тыс. т. Россия имеет огромные запасы торфа, которые составляют 31.4% от мировых [1]. В настоящее время торф широко используется в теплоэнергетике, сельском хозяйстве, медицине, машиностроении, металлургии и в других областях промышленности. Торфа Западной Сибири с ее огромными ресурсами (составляют более 70% от общероссийских) изучены сравнительно слабо [2].

Торфяные болота исключительно разнообразны и поэтому по-разному будут себя проявлять

при добыче и использовании. Только зная, какое именно сырье оптимально для производства конкретной продукции, можно начинать искать под нее сырьевую базу. Зная характеристики торфа в конкретной залежи, можно грамотно решить, какими методами его добывать, для чего использовать [1]. За последнее время существенно возрос интерес к изучению биологически активных веществ (БАВ) торфов, способных интенсифицировать процессы микробного синтеза, регулировать процессы роста и развития различных организмов. Это связано с возможностью получения продукции на основе торфа – удобрений, стимуляторов роста, средств защиты растений для сельского хозяйства, лекарственных препаратов для животных и человека. Спектр БАВ и других полезных органических соединений торфов достаточно широк и неоднороден по отдельным месторождениям и зависит от условий образования ме-

**Таблица 1.** Характеристика исследованных торфов болот Томской области

Индекс образца	Болото	Геоморфологическое положение	Ботанический состав торфа	Координаты	Степень разложения, %
ВЦ	Верховое Центральное	3-я Надпойменная терраса р. Кеть	Верховой фускум-торф: <i>Sphagnum fuscum</i> – 90%, <i>пушица</i> – 5%, <i>кустарнички</i> – 5%	58°18'57.7" 84°55'59.5"	5
ВБ	Верховое Большое	3-я Надпойменная терраса р. Обь	Верховой фускум-торф: <i>Sphagnum fuscum</i> – 95%, <i>Sphagnum divinum</i> , <i>кустарнички</i> – 5%.	58°47'51.7" 81°11'50.8"	10
ВБЗ	Верховое Бакчарское ПЗ (отроги Большого Васюганского болота)	Междуречье рек Бакчар и Икса	Верховой фускум-торф: <i>Sphagnum fuscum</i> – 85%, <i>Sphagnum divinum</i> – 5%, <i>Sphagnum angustifolium</i> – 5%, <i>ерниковые кустарнички</i> – 5%	56°58'24.3" 82°36'41.2"	5
ВБ5	Верховое Бакчарское П5 (отроги Большого Васюганского болота)	Междуречье рек Бакчар и Икса	Верховой магелланикум-торф: <i>Sphagnum divinum</i> – 55%, <i>Sphagnum balticum</i> – 10%, <i>ерниковые кустарнички</i> – 5%, <i>пушица</i> – 25%, <i>Sphagnum majus</i> – 5%	56°58'17.3" 82°37'04.5"	10
НС	Низинное Самара	1-я Надпойменная терраса р. Бакчар	Осоковый низинный торф: <i>Carex rostrata</i> – 40%, <i>Carex lasiocarpa</i> – 15%, <i>Carex diandra</i> – 5%, <i>Drepanocladus aduncus</i> – 10%, <i>пушица</i> – 10%, <i>Meesia triquetra</i> , <i>Carex appropinquata</i> – 5%, <i>Betula nana</i> – 10%, <i>вахта</i> – 5%.	56°55'301" 82°30'41.1"	20
НИ	Низинное Ишколь	Пойма р. Чулым	Осоково-гипновый низинный торф: <i>Drepanocladus aduncus</i> – 40%, <i>Carex rostrata</i> – 30%, <i>вахта</i> – 10%, <i>Carex diandra</i> , <i>Hamatocaulis vernicosus</i> – 20%.	57°11'51.4" 85°54'8.2"	30

сторождения, глубины залегания и др. факторов. Использование сырьевой базы торфяных месторождений без предварительной оценки содержания отдельных ее составляющих и в целом запасов каждой этой составляющей делает дорогостоящие в последующем эксперименты не обоснованными [3].

Данная работа посвящена исследованию особенностей состава органических соединений в торфах разных типов болот Томской области.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор проб торфа осуществляли с помощью торфяного пробоотборочного бура ТБГ-1 на верховых и низинных болотах южно-таежной подзоны Западной Сибири из скважин глубиной 1 м (табл. 1). Пробы торфа были отобраны на глубине 30–60 см, чтоб исключить антропогенное воздействие.

**Болото Центральное** расположено на третьей надпойменной террасе реки Кеть в Колпашевском районе Томской области. Отбор проб осуществляли в мочажине в пределах грядово-моча-

жинного комплекса. Травяно-кустарничковый ярус исследуемого участка болота образован *Andromeda polifolia*, *Scheuchzeria palustris*, *Rhynchospora alba*, моховой ярус – *Sphagnum majus* и *Sphagnum balticum*. Мощность торфяной залежи 1.7 м.

**Болото Большое** расположено на третьей надпойменной террасе реки Обь в Парабельском районе Томской области. Отбор проб осуществляли в пределах не нарушенного сосново-кустарничково-сфагнового фитоценоза с низкой сосной. Древесный ярус на исследуемом участке болота образован *Pinus sylvestris*; травяно-кустарничковый ярус – *Ledum palustre*, *Chamaedaphne calyculata*, *Andromeda polifolia*, *Vaccinium uliginosum*, *Oxycoccus microcarpus*, *Eriophorum vaginatum*, *Rubus chamaemorus*, *Drosera rotundifolia*; моховой ярус – *Sphagnum fuscum*. Торфяная залежь в точке отбора пробы – верхового типа, мощностью 2.7 м.

**Бакчарское болото** (северо-восточные отроги Большого Васюганского болота) расположено в междуречье рек Бакчар и Икса (бассейн р. Чая) в Бакчарском районе Томской области. Отбор проб осуществляли в пределах сосново-кустарничково-сфагнового фитоценоза с низкой сос-

ной (ПЗ), а также осоково-сфагновой топи (П5). Древесный ярус в пределах сосново-кустарничково-сфагнового фитоценоза (ПЗ) образован сосновой (проективное покрытие 40%), травяно-кустарничковый ярус – *Ledum palustre*, *Chamaedaphne calyculata*, *Andromeda polifolia*, *Vaccinium uliginosum*, *Eriophorum vaginatum*, *Oxycoccus microcarpus*, *Rubus chamaemorus*. Моховой ярус состоит из сфагновых мхов (*Sphagnum fuscum* 80%, *Sphagnum divinum* 10%, *Sphagnum angustifolium* 10%). В пределах осоково-сфагновой топи (П5) кустарничковый ярус представлен *Andromeda polifolia*, *Oxycoccus palustris*, *Chamaedaphne calyculata*, проективное покрытие яруса – 10%. В травяном ярусе встречаются *Eriophorum vaginatum*, *Carex rostrata* с проективным покрытием 70%. Моховой ярус представлен различными видами сфагновых мхов *Sphagnum balticum*, *Sphagnum divinum*, проективное покрытие 60%. Мощность торфяной залежи на обоих участках составляет 2.85 м.

**Болото Ишколь** расположено на левобережной притеррасной пойме р. Чулым в Асиновском районе Томской области в 100 км на северо-восток от г. Томска. Отбор проб проводили в пределах листовеннично-осокового кустарничково-гипнового болота. Древесный ярус представлен разреженной *Larix sibirica*. Из кустарничков преобладают *Betula humilis* и *Betula nana*, *Andromeda polifolia* и *Oxycoccus microcarpus*. Из травянистых растений доминируют *Eriophorum vaginatum* и *Carex rostrata*, присутствует *Dactylorhiza fuchsii* и *Menyanthes trifoliata*. В моховом покрове доминируют зеленые мхи. Мощность торфяной залежи 2.2 м, она сложена осоково-гипновым и древесным низинными торфами.

**Болото Самара** расположено в Бакcharском районе на террасе р. Бакchar. Растительность представляет собой березово-сосново-травяно-сфагновый фитоценоз. Древесно-кустарничковый ярус представлен *Pinus sylvestris* и *Salix cinerea*. Кустарничковый ярус образован исключительно *Betula nana*, в травяном ярусе преобладает болотное разнотравье с участием *Comarum palustre*, *Menyanthes trifoliata*, *Typha latifolia* и *Petasites frigidus*. Моховой покров кочек образован *Sphagnum divinum* и *Sphagnum fuscum*. В понижениях *Sphagnum rubellum*, *Sphagnum divinum*, *Dicranum polysetum*, *Calliergonella cuspidata*, *Calliergon cordifolium*. Мощность торфяной залежи составляет 4 м.

Ботанический состав и степень разложения торфа определяли по ГОСТ 28245.2-89 [4]. При отборе проб торфа параллельно проводили определение рН, ЕС, ОВП, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> в болотных водах. Минерализацию болотных вод определяли по сумме ионов после проведения полного макрокомпонентного анализа в Лабораторно-аналитическом центре СибНИИСХИТ-филиала СФНЦА РАН. Величину рН вод измеряли с помощью по-

левого прибора рН-200 фирмы *HM Digital* (США), окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) определяли прибором ORP-200 фирмы *HM Digital* (США). Определение содержания растворенного O<sub>2</sub> в болотных водах проводили с использованием оксиметра HI 9146 фирмы *HANNA* (Германия). Определение CO<sub>2</sub> в болотных водах проводили титрованием проб раствором NaOH в присутствии сегнетовой соли и индикатора фенолфталеин (ФР.1.31.2005.01580). Электропроводность вод (ЕС) определяли с помощью кондуктометра HI 8733 фирмы *HANNA* (Германия). Химическое потребление кислорода (ХПК) определяли бихроматным методом согласно ГОСТ 31859-2012 [5].

Для анализа состава органического вещества (ОВ) образцы торфа были высушены и измельчены. Органические соединения сконцентрированы путем экстракции 7% раствором метанола в хлороформе при 60°C. Их состав исследовали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра *DFS* фирмы “*Thermo Scientific*” (Германия), аттестованного с погрешностью определения не более 5%. Режим работы хроматографа: кварцевая капиллярная хроматографическая колонка фирмы “*Agilent*” с внутренним диаметром 0.25 мм, длиной 30 м, толщина фазы 0.25 мкм, неподвижная фаза – TR-5MS; газ-носитель – гелий, температура испарителя 250°C, температура интерфейса 250°C. Индивидуальные соединения идентифицировали по масс-фрагментограммам в программе *X-Calibur 10* с использованием компьютерной библиотеки масс-спектров *NIST*.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе исследован состав торфов верховых и низинных болот южно-таежной подзоны Западной Сибири, отличающихся положением в рельефе, происхождением, характером питания, кислотностью и минерализацией водной среды. Для низинных болот характерно грунтовое питание, для верховых – атмосферное [6]. Низинные болота располагаются на пониженных участках рельефа в поймах и террасах рек, по берегам озер, в местах выхода подземных вод. Верховые болота находятся на плоских водоразделах и питаются преимущественно за счет атмосферных осадков.

Воды верховых болот характеризуются низкой минерализацией, которая варьирует в диапазоне 24.7–30.6 мг/дм<sup>3</sup>, тогда как в низинных болотах отмечено увеличение минерализации вод в среднем в 5–19 раз (табл. 2). По величине рН воды верховых болот кислые (среднее рН = 4.26), низинные болота имеют реакцию среды, близкую к нейтральной. Окислительно-восстановительный потенциал в исследуемых водах верховых болот

Таблица 2. Показатели химического состава болотных вод

Болото	Тип болота	Общая минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	ЕС, мкСм/см	pH	ОВП, мВ	ХПК, мгО/дм <sup>3</sup>	СО <sub>2</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	О <sub>2</sub> , мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>
Центральное	Верховое	28.47	35	4.29	282	126.7	98.7	0.50
Большое	Верховое	28.84	36	4.03	281	126.7	77.8	0.51
Бакчарское ПЗ	Верховое	30.6	41	4.21	280	128.1	25.4	0.30
Бакчарское П5	Верховое	24.7	27	4.50	280	98.5	47.9	0.14
Самара	Низинное	158.7	116	6.77	-12	167.5	35.9	0.13
Ишколь	Низинное	538.2	485	6.70	-166	94.0	80.8	0.80

Таблица 3. Содержание ациклических соединений в торфах

Индекс образца	Содержание, мкг/г								
	Алк	Скв	ЖК	МЭ	Аон	Фитон	Изомеры фитола	Альд	Сумма ациклических соединений
Верховой торф									
ВЦ	24.49	8.07	12.09	0.49	8.33	0.82	2.31	7.88	64.48
ВБ	14.18	4.47	11.76	0.36	10.74	1.11	2.43	10.87	55.91
ВБ3	19.06	1.79	8.46	0.44	9.32	0.86	2.20	8.64	50.77
ВБ5	21.99	1.10	13.05	0.73	4.16	0.71	2.87	1.57	46.18
Низинный торф									
НС	34.65	1.67	9.68	1.22	47.52	1.06	3.36	2.84	102.00
НИ	5.60	0.21	1.42	0.87	13.68	0.27	1.29	2.05	25.40

Примечание. Алк – *n*-алканы, Скв – сквален, ЖК – жирные кислоты, МЭ – метиловые эфиры жирных кислот, Аон – *n*-алкан-2-оны, Альд – *n*-альдегиды.

практически не отличается и свидетельствует об устойчивых окислительных условиях (ОВП > 0), тогда как в низинных болотах отмечается восстановительная обстановка. Содержание О<sub>2</sub> в водах верховых болот варьирует от 0.14 до 0.51 мг/дм<sup>3</sup>, а в водах низинных болот изменяется в более широком диапазоне – от 0.13 до 0.80 мг/дм<sup>3</sup>. Содержание органических веществ в исследуемых болотных водах по величине ХПК, а также концентрации СО<sub>2</sub> имеет более сложную динамику, что определяется их генетическими особенностями и интенсивностью водообмена. Так, повышенными величинами ХПК характеризуются пробы, отобранные в пределах верховых болот Центральное, Большое и Бакчарское (ПЗ), а максимальные значения отмечены в водах низинного болота Самара, что вероятно свидетельствует о характерных для него тенденциях смены растительного покрова и типа водно-минерального питания. Снижение величин ХПК вод до 94.0–98.5 мгО/л отмечается в водах низинного болота Ишколь, а также на участке осоково-сфагновой топи Бакчарского болота. Воды Бакчарского болота, а также низинного болота Самара характеризуются

низкими концентрациями СО<sub>2</sub> (25.4–47.9 мг/дм<sup>3</sup>), тогда как в водах верховых болот Центральное, Большое, а также Ишколь, концентрации увеличиваются в среднем в 2–4 раза.

В образцах торфа идентифицированы группы и отдельные представители ациклических (табл. 3) и циклических (табл. 4) структур. Их усредненное суммарное содержание варьирует от 94 мкг/г в низинных торфах до 240 мкг/г – в верховых. Содержание *ациклических соединений* в верховых и низинных торфах сопоставимо и составляет в среднем 54 и 64 мкг/г соответственно. Содержание циклических разностей изменяется в более широких пределах, достигая 253–367 мкг/г в верховых фускум-торфах с содержанием *Sphagnum fuscum* ≥90% и снижаясь до 11 мкг/г в низинном осоково-гипновом торфе (табл. 4). В целом в верховых торфах доминируют циклические структуры, а в низинных – преобладают ациклические.

Среди ациклических органических соединений в торфах идентифицированы группы соединений: *n*-алканы, *n*-алкан-2-оны, жирные кислоты, метиловые эфиры жирных кислот, *n*-альдегиды (табл. 3), а также представители ациклических

Таблица 4. Содержание циклических соединений в торфах

Индекс образца	Содержание, мкг/г								Циклические/ ациклические
	СТ	ДТ	ПЦТ	Стероиды	ТФ	ФТД	ДГА	Сумма циклических	
Верховой торф									
ВЦ	0.25	1.03	196.00	46.08	9.76	0.07	0	253.19	<b>3.93</b>
ВБ	0.21	0.72	278.89	48.01	8.84	0.06	0	336.73	<b>6.02</b>
ВБ3	0.29	2.10	63.57	14.64	5.38	0.06	0.02	85.06	<b>1.69</b>
ВБ5	0.02	1.65	29.02	32.34	3.78	0.07	0.04	66.92	<b>1.45</b>
Низинный торф									
НС	0.01	0	34.05	11.20	4.03	0.40	0.03	49.72	<b>0.48</b>
НИ	0.06	0	3.15	6.05	0.65	0.03	0.15	10.09	<b>0.39</b>

Примечание. ДТ – дитерпеноиды, СТ – сесквитерпеноиды, ПЦТ – пентациклические тритерпеноиды, ТФ – токоферолы (витамин Е), ФТД ( витамин К<sub>1</sub>) – фитонадион, ДГА – дигидроактинидиолид.

изопреноидов: тритерпен сквален, являющийся промежуточным продуктом в метаболизме тритерпеноидов и стероидов, а также дитерпеноиды фитон и изомеры фитола. В верховых торфах среди ациклических соединений преобладают *n*-алканы (табл. 3), их относительное содержание составляет 25–48%, в низинных торфах доминируют *n*-алкан-2-оны (47–54 отн. %). Такие компоненты, как жирные кислоты и *n*-альдегиды, в большинстве верховых торфов более распространены по сравнению с низинными. Максимальное содержание биологически активного сквалена зафиксировано в верховом торфе болота Центральное, содержание фитона и фитола незначительно повышено в низинном торфе болота Самара.

Анализ молекулярно-массового распределения (ММР) *n*-алканов (рис. 1) показал доминирование высокомолекулярных нечетных гомологов С<sub>21</sub>–С<sub>33</sub> во всех исследованных образцах торфа. Торфа исследуемых верховых болот состоят из *Sphagnum fuscum* на 85–95% (Центральное, Большое, Бакчарское П3); из *Sphagnum divinum* на 55% и *Sphagnum balticum* на 10% (Бакчарское П5). В составе алканов верхового торфа преобладают гомологи: С<sub>25</sub>, характерный для *Sphagnum fuscum*, и С<sub>23</sub>, доминирующий в *Sphagnum divinum* и *Sphagnum balticum*. Такое распределение *n*-алканов в различных сфагновых торфах и мхах показано в работах [7–11]. В отличие от торфа, отобранного на участке осоково-сфагнуовой топи Бакчарского болота (П5), в котором преобладающим алканом является С<sub>23</sub>, в торфе на участке низкого яма Бакчарского болота (П3), наряду с высоким содержанием С<sub>25</sub>, определено максимальное количество С<sub>31</sub>. Подобное распределение встречается в некоторых сфагновых торфах [12]. В низинных осоково-гипновом (Ишколь) и осоковом (Самара) торфах доминируют алканы С<sub>23</sub>–С<sub>27</sub> и С<sub>27</sub> соответственно.

Во всех торфах *n*-алкан-2-оны представлены соединениями С<sub>19</sub>–С<sub>33</sub> с преобладанием нечетных структур (рис. 1). В верховых торфах доминирует гомолог С<sub>27</sub>, на который приходится около половины общего содержания *n*-алкан-2-онов, что характерно для сфагновых торфов в целом [10, 11]. В низинных торфах, образованных преимущественно осокой и гипновыми мхами, в равных количествах с С<sub>27</sub> присутствует гомолог С<sub>25</sub>.

В ряду жирных кислот С<sub>8</sub>–С<sub>24</sub> всех торфов: доминируют четные кислоты С<sub>14</sub>–С<sub>20</sub> с преобладанием пальмитиновой кислоты, характерной для широкого ряда живых организмов. Обнаружены также метиловые эфиры жирных кислот С<sub>17</sub>–С<sub>31</sub> с бимодальным распределением: максимумы приходятся на С<sub>17</sub> и С<sub>25</sub>–С<sub>27</sub> (рис. 1). В верховых торфах преобладает гомолог С<sub>17</sub> (эфир пальмитиновой кислоты), а в низинных – С<sub>25</sub> и С<sub>27</sub> – эфиры тетракозановой и гексакозановой кислот, присутствующих в маслах и восках некоторых высших растений.

Таким образом, влияние условий торфообразования на состав ациклических разностей, идентифицированных в составе липидов верховых и низинных торфов, выражается в соотношении тех или иных групп идентифицированных соединений. Изменения в индивидуальном составе ациклических соединений, таких как *n*-алканы, *n*-алкан-2-оны, метиловые эфиры жирных кислот являются следствием разного состава растений-торфообразователей для верховых и низинных торфов. Повышенным содержанием биологически активного сквалена отличается фускум-торф болота Центральное.

В составе идентифицированных **циклических соединений** фускум-торфов преобладают пентациклические тритерпеноиды (табл. 4). Их содержание в торфах снижается от 279 до 64 мкг/г па-

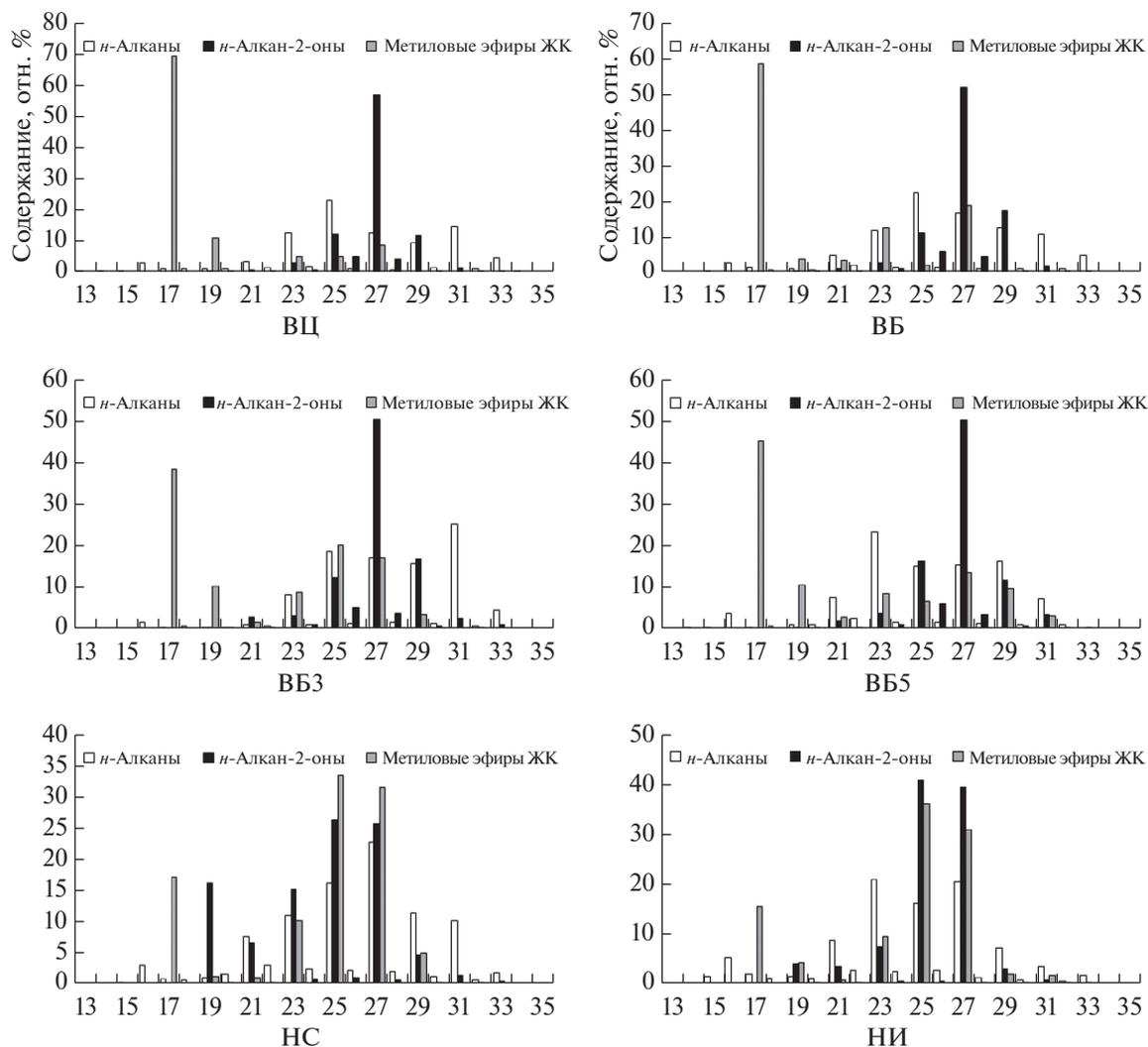


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов, *n*-алкан-2-онов и метиловых эфиров жирных кислот в торфах.

раллельно снижению (от 95 до 85%) вклада *Sphagnum fuscum*. В торфе с преобладанием *Sphagnum divinum* повышена доля стероидов, концентрация которых даже несколько выше ПЦТ (32 и 29 мкг/г соответственно). В осоковом низинном торфе, как и в большинстве исследованных торфов, в максимальной концентрации присутствуют ПЦТ, а в осоково-гипновом среди циклических структур преобладают стероиды. Содержание сесквитерпеноидов и дитерпеноидов существенно ниже, чем стероидов и ПЦТ. При этом в низинных торфах ДТ не зафиксированы. Витамин Е – группа токоферолов в максимальной концентрации присутствует в фускум-торфах, К<sub>1</sub> – фитонадион – в низинном осоковом торфе. Дигидроактинидиолид, являющийся аллелохимическим агентом [13, 14], отсутствует в фускум-торфах болот Центральное и Большое, а

его максимальное количество отмечено в низинном осоково-гипновом торфе.

В составе ПЦТ идентифицированы две серии соединений. Это структуры, ядром которых являются пять сопряженных шестичленных кольца – пергидропицены (ПГП), и соединения, состоящие из пятичленного и четырех шестичленных колец. Последние относятся к классу гопаноидов (в большинстве С<sub>30</sub>), отдельные представители которых различаются наличием и положением ненасыщенной связи в молекуле. Доля гопаноидов в составе ПЦТ верховых торфов варьирует от 8% в сфагнум-торфе болота Бакчарское до 22–28% в остальных, в среднем, 21%. В низинных торфах их относительное содержание несколько выше (31 и 32%). В составе гопаноидов всех исследованных торфов идентифицированы  $\Delta^{17(21)}$  гопен и диплоптен ( $\Delta^{22(29)}$ ). Гопены  $\Delta^{12}$  и  $\Delta^{13(18)}$  с

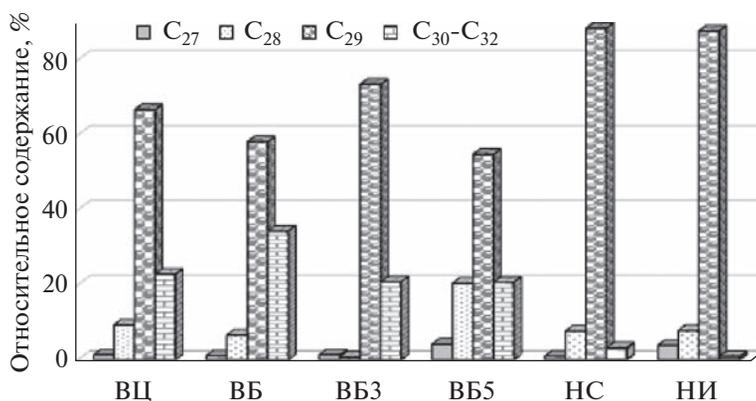


Рис. 2. Состав стероидов в верховых и низинных торфах.

преобладанием в составе гопаноидов  $\Delta^{13(18)}$  обнаружены в большинстве торфов, за исключением осоково-гипнового (болото Ишколь, характеризующееся высокой минерализацией и низким значением окислительно-восстановительного потенциала болотных вод), в котором, в отличие от остальных, в максимальной относительной концентрации присутствуют диплоптен и насыщенные гопанон, гопанол, а также гопаны  $C_{30}$  и  $C_{31}$  с конфигурацией  $17\beta, 21\beta$ .

Все идентифицированные молекулы ПГП содержат 8 метильных заместителей в обрамлении макроцикла и 1–2 ненасыщенные связи:  $\Delta^7$ ,  $\Delta^{12}$ ,  $\Delta^{14}$ ,  $\Delta^{13(18)}$  и  $\Delta^{9(11),12}$ . В соответствии с положением метильных заместителей ПГП подразделяются на олеанены, урсены и фриедоолеанены. Наряду с метильными, в 3-м положении макроцикла в части соединений присутствует карбонильная, спиртовая, или ацетатная группа. Во всех исследованных верховых торфах в составе ПГП доминирует тараксерен (углеводород Д-фриедоолеан-14-ен). В целом углеводороды являются основными представителями ПГП в большинстве верховых торфов, а доля соединений с функциональными группами не высока (15–35%). Только в фускум-торфе болота Бакчарское превалируют соединения с кислородсодержащим заместителем (68%). Преобладание этих соединений зафиксировано также в низинных торфах: 55% – в осоковом и 97% – в осоково-гипновом. При этом в фускум-торфе болота Бакчарское и в низинном осоковом торфе в близкой с Д-фриедоолеан-14-еном концентрации присутствует урс-12-ен-3-он, а в осоково-гипновом торфе урс-12-ен-3-он является основным представителем ПГП.

Стероиды в исследованных торфах представлены четырьмя группами соединений, в основе которых лежат молекулы холестерана ( $C_{27}$ ), эргостана ( $C_{28}$ ), стигмастана ( $C_{29}$ ) и ланостана ( $C_{30-32}$ ) с различным положением, наличием, или отсут-

ствием 1–2 ненасыщенных связей, карбонильного, спиртового, или ацетатного заместителя.

Анализ суммарного содержания соединений отдельных групп в составе стероидов (рис. 2) показывает, что во всех исследованных торфах доминируют стероиды  $C_{29}$ , а  $C_{27}$  присутствуют в минимальном количестве. Повышенным относительным количеством  $C_{28}$  отличается верховой магелланикум-торф осоково-сфагнуовой топи (ВБ5). Верховые торфа в целом отличаются от низинных существенно более высоким содержанием стероидов группы ланостана с максимальной концентрацией в торфе болота Большое, а повышенное количество стероидов  $C_{27}$  присутствует в низинном осоково-гипновом и верховом магелланикум-торфе.

В составе стероидов  $C_{29}$  фускум-торфов доминирует ситостерол (стигмаст-5-ен-3-ол) в концентрации 23–31 мкг/г сухого торфа, в магелланикум-торфе преобладает стигмастерол – стигмаста-5,22-диен-3-ол (6.2 мкг/г), а в низинных – насыщенный стигмастан-3-он (2.3 и 2.6 мкг/г). Основным компонентом стероидов  $C_{28}$  всех исследованных верховых торфов является кампестерол – эргост-5-ен-3-ол (0.5–3.9 мкг/г), а в магелланикум-торфе, в близкой с ним концентрации (2.0 мкг/г), присутствует эргоста-5,22-диен-3-ол. В низинных торфах в составе стероидов  $C_{28}$  преобладает эргостан-3-он (0.4 и 0.2 мкг/г). Стероиды  $C_{27}$  верховых торфов обогащены холестеролом (0.2–0.6 мкг/г), низинные – холестеран-3-оном (0.1 мкг/г). В магелланикум-торфе, как и среди  $C_{28}$ , наряду с холестеролом (холест-5-ен-3-олом) в идентичной концентрации (0.5 мкг/г) зафиксирован холеста-5,22-диен-3-ол. Таким образом, в составе  $C_{29}$ ,  $C_{28}$  и  $C_{27}$  стероидов верховых торфов основную роль играют моно- и ди- ненасыщенные структуры, доминирующие в болотных растениях [10, 15]; в низинных торфах, вследствие восстановительных условий в водах низинных

болот и гидрирования ненасыщенных связей исходных стеролов и стенонов доминируют насыщенные представители стероидов. Одновременно повышенная минерализация низинных болот могла способствовать окислению спиртовой группы до кетонной.

Доминирующим соединением ряда ланостана в фускум-торфах является ацетат ланостерола (2.9–7.5 мкг/г), в магелланикум-торфе преобладает обтусифолиол (4.14-диметилэргоста-8.24(28)-диен-3-ол) в концентрации 4.7 мкг/г, в низинных торфах – ланоста-8.24-диен-3-он (0.3 и 0.5 мкг/г).

Сесквитерпеноиды присутствуют в исследованных торфах в очень малых количествах (табл. 4). В их составе в фускум-торфах преобладает калакорен, в магелланикум-торфе –  $\gamma$ -селинен, в низинных торфах –  $\delta$ -кадинен и циклосативен.

Содержание дитерпеноидов, присутствующих только в верховых торфах, не превышает 2.1 мкг/г (табл. 4). В их состав входят обладающие антимикробной активностью [16] производные смоляных кислот: пимаровой, абиетиновой и дегидроабиетиновой, а в фускум-торфе болота Бакчарское 69% ДТ приходится на трахилобан, потенциально обладающий антивозрастными и противоопухолевыми свойствами [17].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Верховые и низинные торфа, залегающие в южно-таежной подзоне Западной Сибири в пределах Томской области, характеризуются высоким содержанием и большим разнообразием ациклических и циклических органических соединений. В низинных осоковом и осоково-гипновом торфах преобладают ациклические структуры, среди которых доминируют *n*-алкан-2-оны. Их индивидуальный состав, а также состав *n*-алканов и метиловых эфиров жирных кислот в большинстве исследованных торфов определяется составом растений-торфообразователей. В верховых торфах доминируют циклические структуры, из них в максимальном количестве присутствуют пентациклические тритерпеноиды, содержание которых возрастает с увеличением вклада в состав торфообразующих растений *Sphagnum fuscum*. Кроме того, верховые торфа отличаются от низинных существенно более высоким относительным содержанием в составе стероидов соединений группы ланостана. В целом среди стероидов верховых торфов основную роль играют доминирующие в болотных растениях моно- и диненасыщенные структуры: ситостерол (в фускум-торфах) и стигмастерол (в магелланикум-торфе), в низинных торфах в максимальной концентрации присутствует насыщенный стигмастан-3-он. Наблюдаемые отличия в составе органических соединений верховых и низинных торфов могут

быть связаны с различными гидрохимическими показателями болот. Так, преобладание насыщенных представителей стероидов в низинных торфах отвечает восстановительным условиям в водах низинных болот, приводящим к гидрированию ненасыщенных связей исходных биологических стеролов, а окислению спиртовой группы до кетонной способствует повышенная минерализация этих вод.

Полученные результаты могут быть использованы для выбора направлений рационального применения торфяного сырья, поскольку некоторые идентифицированные органические соединения являются биологически активными веществами. Так, все исследованные верховые торфа болот Центральное, Большое и Бакчарское характеризуются высокой концентрацией многочисленных пентациклических тритерпеноидов и стероидов, способных воздействовать на различные физиологические функции организмов. В них присутствуют обладающие антимикробной активностью дитерпеноиды – производные смоляных кислот: пимаровой, абиетиновой и дегидроабиетиновой, а также трахилобан, обнаруженный в фускум-торфе болота Бакчарское, а в фускум-торфе болота Центральное отмечено повышенное содержание биологически активного сквалена.

Максимальные концентрации токоферолов, известных антиоксидантов, зафиксированы в фускум-торфах, витамина  $K_1$  – в низинном торфе болота Самара, а повышенное количество дигидроактинидиолида, являющегося аллелохимическим агентом, – в низинном торфе болота Ишколь.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Результаты исследований получены в рамках государственных заданий ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7) и СибНИИСХиТ-филиала СФНЦА РАН (№ 0533-2021-0004), финансируемых Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Материалы Всероссийской с международным участием X школы молодых ученых “Болота и биосфера”. Тверь, 2018. 311 с.
2. Анисимова О.В., Никитина Н.Ю., Маслов С.Г. // Матер. XIX Междунар. научн.-практ. конф. студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева “Химия и химическая технология в XXI веке”. Томск, 2018. С. 343.
3. Анисимова О.В., Денисенко Д.А., Маслов С.Г. // Матер. Всерос. с международным участием X школы молодых ученых “Болота и биосфера”. Тверь, 2018. С. 115.

4. ГОСТ 28245.2-89. Торф. Методы определения ботанического состава и степени разложения. М.: Стандартинформ, 2006. 7 с.
5. ГОСТ 31859-2012. Вода. Метод определения химического потребления кислорода. М.: Стандартинформ, 2014. 8 с.
6. Сукачев В.Н. Проблемы фитоценологии. Избр. тр. в 3 томах. Л.: Наука, 1975. Т. 3. 543 с.
7. Pancost R.D., Baas M., van Geel B., Sinninghe Damste J.S. // *Org. Geochem.* 2002. V. 33. P. 675.
8. Bingham E.M., McClymont E.L., Valiranta M., Mauquoy D., Roberts Z., Chambers F.M., Pancost R.D., Evershed R.P. // *Org. Geochem.* 2010. V. 41. P. 214.
9. Серебрянникова О.В., Дучко М.А., Коронатова Н.Г., Стрельникова Е.Б. // *ХТТ.* 2018. № 1. С. 38. [*Solid Fuel Chemistry*, 2018, vol. 52, no. 1, p. 36. <https://doi.org/10.7868/S00231177180185>]. <https://doi.org/10.3103/S0361521918010081>
10. Стрельникова Е.Б., Русских И.В., Пре́йс Ю.И. // *ХТТ.* 2021. № 5 С. 56. [*Solid Fuel Chemistry.* 2021, vol. 55, no. 5, p. 321. <https://doi.org/10.3103/S0361521921040066>] <https://doi.org/10.31857/S002311772104006X>
11. Серебрянникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В. // *Химия растительного сырья.* 2019. № 3. С. 225. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019034558>
12. Naafs B.D.A., Inglis G.N., Blewett J., McClymont E.L., Lauretano V., Xied S., Evershed R.P., Pancost R.D. // *Glob. Planet. Change.* 2019. V. 179. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.05.006>
13. Cheng J.T., Chang S.S., Hsu F.L. // *J. Pharm. Pharmacol.* 1994. №. 46. С. 469.
14. Wafa N., Sofiane G., Ouarda D. // *Int. J. Pharma Res. Health Sci.* 2017. V. 5. № 3. P. 1698.
15. Серебрянникова О.В., Гулая Е.В., Стрельникова Е.Б., Кадычагов П.Б., Пре́йс Ю.И., Дучко М.А. // *Химия растительного сырья.* 2014. № 1. С. 257. <https://doi.org/10.14258/jcprm.1401257>
16. Donadio G., Chini M.G., Parisi V., Mensitieri F., Malafra N., Bifulco G., Bisio A., De Tommasi N., Bader A. // *J. Nat. Products.* 2022. V. 85. № 7. P. 1667. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.1c01093>
17. Kudryavtseva A., Krasnov G., Lipatova A., Alekseev B., Maganova F., Shaposhnikov M., Fedorova M., Snezhkina A., Moskalev A. // *Oncotarget.* 2016. V. 50. № 7. P. 83744. <https://doi.org/10.18632/oncotarget.13467>

УДК 665.6.03:665.7.033.28:543.42

## ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БИТУМИНОЗНЫХ НЕФТЕЙ

© 2023 г. Е. Ю. Коваленко<sup>1,\*</sup>, Т. А. Сагаченко<sup>1,\*\*</sup>, Р. С. Мин<sup>1,\*\*\*</sup>, В. Д. Огородников<sup>1,\*\*\*\*</sup>, С. А. Перевезенцев<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: kovalenko@ipc.tsc.ru

\*\*e-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

\*\*\*e-mail: rsm@ipc.tsc.ru

\*\*\*\*e-mail: ogorodvd@ipc.tsc.ru

\*\*\*\*\*e-mail: slay@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Показано, что усредненные молекулы асфальтенов битуминозных нефтей включают не более четырех структурных блоков, скелет которых различается по количеству ароматических и нафтеновых колец и числу атомов углерода в алкильном замещении. Кристаллическая часть макромолекул исследуемых асфальтенов имеет слоистое строение. По количеству слоев пачечной структуры, толщине ее упаковки и среднему диаметру, а также по числу ароматических колец в слое исследуемые асфальтены различаются незначительно.

Ключевые слова: битуминозные нефти, асфальтены, структурно-групповые характеристики

DOI: 10.31857/S0023117723020081, EDN: BGZXGK

### ВВЕДЕНИЕ

Острая необходимость в повышении степени рационального использования тяжелых нефтей и тяжелых нефтяных остатков, богатых смолисто-асфальтеновыми веществами, стимулирует рост исследований в области химии высокомолекулярных соединений нефти, в частности асфальтенов.

Одной из причин повышенного интереса к изучению асфальтеновых компонентов является их негативное влияние на процессы переработки нефтяных дисперсных систем. Асфальтены играют существенную роль в образовании твердых продуктов уплотнения, отложение которых на катализаторах приводит к снижению их активности и, как следствие, к снижению эффективности процессов нефтепереработки и облагораживания нефтяного сырья [1, 2]. Решение существующих проблем в значительной степени зависит от объема и глубины информации о химической природе асфальтеновых компонентов различных типов тяжелого углеводородного сырья.

В рамках данного сообщения обсуждаются особенности состава и структуры асфальтенов битуминозных нефтей месторождений Ашальчинское ( $\rho = 978.0 \text{ кг/м}^3$ , I), Усинское ( $\rho = 972.0 \text{ кг/м}^3$ , II)

и Нурлатское ( $\rho = 964.0 \text{ кг/м}^3$ , III), которые различаются по содержанию целевых компонентов и их физико-химическим характеристикам (табл. 1).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Асфальтены (А) осаждали 40-кратным избытком *n*-гексана. Для детализации структуры исходных А их разделяли на фракции высокомолекулярных (ВМА) и низкомолекулярных компонентов (НМА) и фракцию мальтенов (МА), представленную соединениями, адсорбированными/окклюдируемыми молекулами исходных асфальтенов, используя методику, подробно описанную в работах [3, 4].

Строение выделенных образцов изучали методами рентгенодифракционного фазового анализа (РФА) и структурно-группового анализа (СГА), которые в последнее время широко применяются в практике исследования макроорганизации асфальтеновых веществ [4–9]. РФА позволяет получить информацию о геометрических размерах и количественном содержании квазикристаллических пачечных образований в макромолекулах асфальтенов. Метод СГА [10], в основу которого положены сведения о молекулярных массах, элементном составе веществ и распределении прото-

**Таблица 1.** Характеристика асфальтенов битуминозных нефтей

Образец	Доля в нефти, мас. %	ММ, а.е.м.	Содержание, мас. %			Н\С
			N	S	O	
Асфальтены нефти I	6.40	1655	1.52	5.41	5.58	1.04
Асфальтены нефти II	7.60	1405	1.23	3.77	8.01	1.06
Асфальтены нефти III	11.09	1226	1.65	7.38	3.60	1.18

нов между различными фрагментами их молекул, установленном с помощью спектроскопии ядерно-магнитного резонанса, позволяет оценить общие размеры и степень ароматичности усредненных молекул асфальтенов, определить число ароматических и нафтеновых колец в их нафтоароматической системе и среднее число атомов углерода в боковых алкильных заместителях.

РФА исходных А и их фракций проводили с использованием рентгеновского дифрактометра *Discover D8* фирмы *Bruker* ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.154184$  нм), оборудованном 2D детектором. Дифракционные картины ( $2\theta = 5-80^\circ$ ) регистрировались при комнатной температуре. На основе полученных дифрактограмм с использованием пакетов программ *EVA V.1.3* и *TOPAS V.4.2* были рассчитаны следующие параметры макроструктуры изученных веществ:  $d_m$  – расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке;  $d_r$  – расстояние между насыщенными структурными фрагментами (близлежащими алифатическими цепями или нафтеновыми кольцами) в пачках;  $L_a$  – средний диаметр ароматического слоя;  $L_c$  – средняя высота пачки ароматических слоев;  $M$  – число ароматических слоев в пачке;  $N_a$  – среднее число ароматических колец в слое;  $f_a$  – степень ароматичности молекул асфальтенов;  $\phi_a$  – доля атомов углерода в пачечных структурах [11–13].

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР снимали на ЯМР–Фурье спектрометре *AVANCE AV 400* фирмы *Bruker*, используя в качестве растворителя  $\text{CDCl}_3$ , а в качестве стандарта – тетраметилсилан. Элементный состав образцов определяли на автоматическом анализаторе С, Н, S, N “*Vario EL Cube*”. Молекулярные массы (ММ) измеряли методом криоскопии в бензоле.

Расчет структурно-групповых параметров усредненных молекул образцов А, ВМА, НМА и МА осуществляли по программе, зарегистрированной в Роспатенте (Федеральная служба России по интеллектуальной собственности) [14]. В ходе проведенных расчетов определены:  $m_a$  – число структурных блоков в усредненной молекуле;  $K_o^*$ ,  $K_a^*$  и  $K_n^*$  – общее число, число ароматических и нафтеновых циклов в структурном блоке;  $C^*$  и  $C_n^*$  – общее число углеродных атомов и число атомов углерода в парафиновых фрагмен-

тах структурного блока;  $C_\alpha^*$  и  $C_\gamma^*$  – количество атомов углерода, находящихся в  $\alpha$ -положении к ароматическим ядрам и количество атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Общая характеристика асфальтенов.* Как следует из данных, приведенных в табл. 1, содержание А в ряду нефтей I–II–III возрастает, при этом снижается средняя молекулярная масса асфальтеновых компонентов и уменьшается степень ароматичности их макромолекул, на что указывает увеличение атомного отношения Н/С. Наблюдаются различия и в распределении гетероатомов. Так, А нефтей I и III характеризуются повышенным содержанием азота и серы, а А нефти II – повышенным содержанием кислорода.

Результаты фракционирования исследуемых А свидетельствуют о сходном характере распределения их соединений по ММ (табл. 2). Основной вклад в состав асфальтеновых компонентов вносят ВМА (92.2–95.0 отн. %). Доля НМА и МА во всех образцах значительно ниже. При этом А нефтей I и II практически не различаются по содержанию этих фракций (НМА = 3.4 и МА = 3.4 отн. % для нефти I, НМА = 3.1 и МА = 2.8 отн. % для нефти II). Особенности А нефти III являются более высокое содержание НМА (4.9 отн. %) и очень низкое содержание фракции МА (0.09 отн. %). Средние ММ фракций ВМА колеблются от 1247 до 1700 а.е.м. ММ фракций НМА почти в два раза меньше. Фракции МА самые низкомолекулярные. Следует отметить снижение значений средних ММ одноименных фракций А в ряду нефтей I–II–III.

Что касается содержания гетероатомов в продуктах фракционирования, то во всех случаях атомы серы распределяются в них практически равномерно, атомы азота в большей степени концентрируются в ВМА, а атомы кислорода – в НМА и МА.

Рост атомного отношения Н/С для фракций ряда ВМА–НМА–МА свидетельствует о том, что в структуре их макромолекул снижается доля ароматических фрагментов.

**Таблица 2.** Характеристика продуктов фракционирования асфальтенов битуминозных нефтей

Фракция	Доля в нефти, %		ММ, а.е.м.	Содержание, мас. %					Н\С
	мас.	отн.		С	Н	N	S	O	
ВМА нефти I	6.02	94.1	1700	80.17	7.68	1.56	5.38	5.21	1.15
НМА нефти I	0.20	3.1	1000	78.12	7.51	0.87	6.42	7.08	1.15
МА нефти I	0.18	2.8	910	76.13	7.82	0.92	5.12	10.01	1.23
ВМА нефти II	7.0	92.2	1500	78.92	6.86	1.14	3.42	9.66	1.04
НМА нефти II	0.26	3.4	770	73.27	7.42	0.75	2.82	15.74	1.21
МА нефти II	0.26	3.4	700	77.02	7.15	0.84	2.75	12.24	1.11
ВМА нефти III	10.54	95.0	1247	79.69	7.82	1.68	7.45	3.36	1.18
НМА нефти III	0.54	4.9	826	76.19	7.57	1.07	7.00	8.17	1.19
МА нефти III	0.01	0.09	688	77.31	9.20	1.21	5.80	6.48	1.43

*Рентгенодифракционный фазовый анализ асфальтенов битуминозных нефтей и продуктов их фракционирования.* Известно, что А представляют собой полимолекулярные кластеры, включающие пачечное ядро и окружающие его фрагменты, которые образуют сольватную оболочку, тем более развитую и плотную, чем выше степень замещенности ароматических ядер и чем больше сконденсировано с ними нафтеновых колец [5, 7, 13].

Согласно данным РФА, приведенным в табл. 3, пачечное ядро макромолекул исследуемых А имеет схожую толщину упаковки ( $L_c = 11.16\text{--}14.37 \text{ \AA}$ ), при этом в пачке сконденсировано четыре – пять ароматических слоев ( $M = 3.77\text{--}4.98$ ), средний диаметр ( $L_a$ ) которых варьирует от 8.46 до 12.64  $\text{ \AA}$ . Расстояние между ароматическими слоями не превышает 4  $\text{ \AA}$  ( $d_m = 3.61\text{--}4.03 \text{ \AA}$ ). Один слой вмещает в себя от трех до пяти ароматических колец ( $N_a = 3.17\text{--}4.74$ ). Насыщенные фрагменты, окаймляющие полиароматические ядра, расположены друг от друга на большем расстоянии ( $d_r = 4.63\text{--}5.30 \text{ \AA}$ ), чем ароматические слои. Следует отметить, что минимальные значения параметров  $L_c$ ,  $L_a$ ,  $M$ ,  $N_a$  и максимальные значения параметра  $d_m$  и  $d_r$  характерны для макромолекул А нефти II. Также для них определены и максимальные значения параметров, характеризующих степень ароматичности ( $f_a = 0.71$ ) их молекул и степень пачечной организованности углеродных атомов ( $\varphi_a = 0.44$ ). Величины этих параметров свидетельствуют о большой степени кристалличности макромолекул А нефти II, по сравнению с макромолекулами А нефтей I и III.

При фракционировании А макроструктура их молекул изменяется незначительно. Расчетные параметры  $L_c$ ,  $L_a$ ,  $M$ ,  $d_m$ ,  $d_r$ ,  $N_a$  для молекул ВМА, НМА и МА всех нефтей по своим величинам близки к значениям одноименных параметров исходных А. В то же время, при практически равном расстоянии между ароматическими слоями в

пачечных структурах молекул ВМА, НМА и МА всех нефтей, молекулы НМА нефтей I и III имеют минимальные значения толщины упаковки ( $L_c$ ), среднего диаметра ( $L_a$ ), количества слоев пачечной структуры ( $M$ ) и числа ароматических колец в слое ( $N_a$ ) по сравнению с молекулами ВМА и МА.

Для параметров  $f_a$  и  $\varphi_a$  наблюдается тенденция к росту их значений, которая наиболее ярко проявляется в случае молекул НМА и МА нефтей I и III. Увеличение ароматичности и уплотнение их молекул могут быть связаны с разрушением в процессе фракционирования углеводородных или гетероатомных цепочек, связывающих полициклоароматические блоки в макроструктуре исходных А.

**Таблица 3.** Параметры макроструктуры асфальтенов битуминозных нефтей и их фракций по данным рентгенофазового анализа

Образец	Показатель							
	$d_m, \text{ \AA}$	$d_r, \text{ \AA}$	$L_c, \text{ \AA}$	$M$	$L_a, \text{ \AA}$	$N_a$	$f_{a.p.}$	$\varphi_a$
А нефти I	3.61	4.66	14.37	4.98	12.64	4.74	0.49	0.15
ВМА нефти I	3.72	4.92	10.50	3.83	10.52	3.94	0.40	0.31
НМА нефти I	4.10	5.71	8.51	3.07	7.97	2.99	0.87	0.57
МА нефти I	4.05	4.99	11.33	3.80	13.70	5.14	0.67	0.39
А нефти II	4.03	5.30	11.16	3.77	8.46	3.17	0.71	0.44
ВМА нефти II	4.03	5.4	8.48	3.11	14.23	5.33	0.84	0.57
НМА нефти II	3.88	4.81	10.61	3.73	13.91	5.21	0.70	0.47
МА нефти II	3.95	5.04	9.3	3.35	8.43	3.16	0.69	0.45
А нефти III	3.65	4.63	12.47	4.42	10.61	3.98	0.54	0.38
ВМА нефти III	3.66	4.74	13.47	4.69	16.17	6.06	0.34	0.19
НМА нефти III	3.87	4.81	10.92	3.82	9.07	3.40	0.64	0.42
МА нефти III	3.86	4.67	11.68	4.02	10.43	3.91	0.64	0.42

**Таблица 4.** Средние структурные параметры асфальтенов битуминозных нефтей и их фракций

Образец	Показатель							
	$m_a$	$K_o^*$	$K_a^*$	$K_n^*$	$C^*$	$C_n^*$	$C_\alpha^*$	$C_\gamma^*$
А нефти I	3.35	9.39	3.37	6.02	33.13	1.59	5.57	1.59
ВМА нефти I	3.07	9.39	3.40	5.99	37.05	3.62	3.70	3.62
НМА нефти I	2.07	7.98	2.73	5.25	31.44	2.90	3.70	2.90
МА нефти I	1.96	5.93	2.64	3.29	29.41	5.90	3.57	2.83
А нефти II	3.08	7.28	3.41	3.86	30.40	1.49	4.65	1.49
ВМА нефти II	3.21	7.45	3.47	3.98	30.72	1.48	4.70	1.48
НМА нефти II	1.95	3.54	2.66	0.87	24.06	10.11	3.81	1.46
МА нефти II	1.83	5.63	2.43	3.19	24.55	1.55	4.48	1.28
А нефти III	2.61	6.54	3.07	3.47	31.17	5.32	4.84	1.83
ВМА нефти III	2.72	6.77	3.15	3.62	30.40	3.54	4.88	1.62
НМА нефти III	2.13	4.50	2.76	1.75	24.60	6.83	4.66	1.34
МА нефти III	1.69	3.24	2.27	0.97	26.18	13.38	4.27	2.09

*Структурно-групповой анализ асфальтенов битуминозных нефтей и продуктов их фракционирования.* Из анализа данных СГА, приведенных в табл. 4, следует, что усредненные молекулы исследуемых А преимущественно трехблочные ( $m_a = 3.35, 3.08$  и  $2.61$  для нефтей I, II и III соответственно). При этом в состав А нефтей I и II попадают молекулы, построенные из четырех блоков (35 и 8 отн. %), а в составе А нефти III могут присутствовать двублочные молекулы (39 отн. %).

Скелет средних структурных блоков во всех случаях построен из полициклического ядра, содержащего ароматические и нафтеновые кольца, и алкильных фрагментов. Однако по общей цикличности ( $K_o^*$ ) и содержанию углеродных атомов в алкильных фрагментах ( $C_n^*$ ) структурные блоки усредненных молекул исследуемых А различаются. Так, средний структурный блок молекул А нефти III характеризуется самым низким общим числом колец в нафтеноароматической системе ( $K_o^* = 6.54$  против 9.39 и 7.28) и самым высоким числом атомов углерода в алкильных заместителях ( $C_n^* = 5.32$  против 1.59 и 1.49). Наблюдаются различия и в составе полициклической системы средних структурных блоков. При практически равном количестве ароматических колец ( $K_a^* = 3.37, 3.41$  и  $3.07$  в средних структурных блоках молекул А нефтей I, II и III соответственно), в структурном блоке усредненной молекулы А нефти I содержится почти в два раза больше нафтеновых циклов, чем в структурном блоке усредненных молекул А нефтей II и III ( $K_n^* = 6.02$  против 3.47 и 3.86).

С ароматическим ядром в структурных блоках усредненных молекул исследуемых А связано более четырех алифатических атомов углерода ( $C_\alpha^* = 5.57, 4.65$  и  $4.84$ ), что предполагает его внутреннее расположение в нафтеноароматической системе.

Парафиновые атомы углерода в средних структурных блоках молекул А нефтей I и II входят в состав терминальных метильных групп ( $C_\gamma^* = C_n^*$ ). Это указывает на преимущественное содержание в молекулах А этих нефтей коротких алкильных заместителей (метильных, этильных). Среднее число атомов углерода в парафиновых фрагментах средних структурных блоков молекул А нефти III ( $C_n^* = 5.32$ ) намного больше их числа в терминальных метильных группах ( $C_\gamma^* = 1.83$ ), что может свидетельствовать о значительной доле в структуре асфальтенов этой нефти длинных линейных или слабо разветвленных алкильных заместителей.

Фракционирование исходных А по молекулярной массе сопровождается изменением их структуры. Согласно данным СГА, приведенным в табл. 3, при переходе от фракций ВМА к фракциям МА происходит уменьшение общих размеров усредненных молекул асфальтеновых компонентов, обусловленное снижением числа средних структурных блоков, которые становятся более компактными за счет снижения общего числа циклических фрагментов в их составе.

Усредненные молекулы ВМА преимущественно трехблочные ( $m_a = 3.07$  и  $3.21$  и  $2.72$ , для ВМА нефтей I, II и III соответственно), а усредненные молекулы НМА и МА – двублочные ( $m_a = 2.07, 1.95$  и  $2.13$  для НМА и  $1.96, 1.83$  и  $1.69$  для МА нефтей I, II и III соответственно). Для структурных блоков усредненных молекул А одноименных фракций наблюдается снижение общей цикличности, обусловленное, главным образом уменьшением числа нафтеновых колец в нафтеноароматической системе. Наиболее ярко эти изменения проявляются для структурных блоков усредненных молекул А одноименных фракций нефтей I и III. Так, средний структурный блок молекул ВМА нефти I состоит из девяти или десяти циклов ( $K_o^* = 9.39$ ), шесть из которых приходятся на нафтеновые ( $K_n^* = 5.99$ ), а три или четыре – на ароматические ( $K_a^* = 3.40$ ). В структурных блоках ВМА нефти III преимущественно три ароматических цикла ( $K_a^* = 3.15$ ) сконденсированы с тремя или четырьмя нафтеновыми ( $K_n^* = 3.62$ ) и образуют нафтеноароматическую систему, состоящую лишь из шести или семи колец ( $K_o^* = 6.77$ ). Общее число колец в структурных блоках НМА и МА нефти I – 7.98 и 5.93, в структурных блоках

НМА и МА нефти III – 4.50 и 3.24. В полициклических образованиях средних структурных блоков молекул НМА нефти I сконденсированы 2.73 ароматических и 5.25 нафтеновых кольца, в средних структурных блоках молекул МА – 2.64 ароматических и 3.29 нафтеновых колец. Гибридную систему средних структурных блоков молекул НМА нефти III образуют 2.76 ароматических и 1.75 нафтеновых циклов, а гибридную систему средних структурных блоков молекул МА – 2.27 ароматических и 0.97 нафтеновых циклов.

Существенно различаются средние структурные блоки молекул фракционированных А нефтей I и III и по расположению ароматического ядра в их нафтоароматической системе. Так, число атомов углерода, непосредственно связанных с ароматическим ядром структурных блоков ( $C_{\alpha}^*$ ) усредненных молекул А всех фракций нефти III, больше четырех. Это указывает на то, что ароматические кольца находятся внутри гибридных полициклических образований. Значения  $C_{\alpha}^*$  для средних структурных блоков молекул А высоко- и низкомолекулярных фракций нефти I колеблются в пределах 3.6–3.7, что предполагает преимущественное крайнее расположение ароматических ядер.

Особенностью средних структурных блоков молекул А нефтей I и III является сходное распределение алкильных атомов углерода в структурных блоках усредненных молекул ВМА обеих нефтей ( $C_n^* = 3.62$  и  $3.54$  для ВМА нефтей I и III соответственно), наличие более развитых алкильных фрагментов в средних структурных блоках молекул НМА и МА нефти III ( $C_n^* = 6.83$  и  $13.38$  против  $C_n^* = 2.90$  и  $5.90$ ) и существенное различие в строении алкильных заместителей. Так, в структурных блоках усредненных молекул ВМА и НМА нефти I парафиновые атомы углерода входят в состав только метильных заместителей ( $C_{\gamma}^* = C_n^*$ ), а в структурных блоках усредненных молекул ВМА и НМА нефти III в составе метильных заместителей их находится менее половины ( $C_{\gamma}^*/C_n^* \times 100 = 46$  и  $20\%$ ). Парафиновые атомы углерода в структурных блоках МА обеих нефтей формируют и короткие, и длинные заместители. Однако доля последних в средних структурных блоках молекул МА нефти III существенно выше ( $100 - (C_{\gamma}^*/C_n^* \times 100) = 84\%$ ) их доли в среднем структурном блоке молекул МА нефти I ( $100 - (C_{\gamma}^*/C_n^* \times 100) = 52\%$ ).

Средние структурные блоки молекул ВМА и МА нефти II по основным структурно-групповым характеристикам занимают промежуточное положение между средними структурными блоками одноименных фракций А нефтей I и III

(табл. 4). Особенностью строения выделяются средние структурные блоки молекул НМА нефти II. Они беднее циклическими структурами ( $K_o^* = 3.54$  против 7.98 и 4.50 для НМА нефтей I и III соответственно), за счет пониженного содержания нафтеновых фрагментов ( $K_n^* = 0.87$  против 5.25 и 1.75 для НМА нефтей I и III соответственно) и богаче длинными алкильными заместителями линейного или слабозветвленного строения ( $100 - (C_{\gamma}^*/C_n^* \times 100) = 86\%$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методов РФА и СГА изучены состав и структура асфальтовых веществ битуминозных нефтей Ашальчинского (I), Усинского (II) и Нурлатского (III) месторождений, различающихся по содержанию асфальтенов и их физико-химическим характеристикам. Показано, что:

- в ряду нефтей I–II–III средняя молекулярная масса асфальтенов снижается, становятся меньше общие размеры их усредненных молекул, что связано со снижением в их составе количества структурных блоков, которые становятся более компактными за счет снижения общего числа колец, главным образом нафтеновых, в нафтоароматической системе. При этом число атомов углерода в парафиновых фрагментах структурных блоков усредненных молекул асфальтенов возрастает;

- в составе изученных асфальтенов присутствуют высоко- (ВМА) и низкомолекулярные асфальтены (НМА) и соединения, адсорбируемые и/или окклюдируемые молекулами асфальтеновых компонентов – мальтены (МА). Основной вклад в состав асфальтеновых компонентов нефтей I–III вносят высокомолекулярные компоненты;

- общие размеры усредненных молекул асфальтеновых фракций битуминозных нефтей уменьшаются в ряду ВМА – НМА – МА. Это происходит за счет снижения вклада в их структуру атомов углерода в ароматических и нафтеновых фрагментах. Так же в этом ряду уменьшаются содержание и общая цикличность структурных блоков в усредненных молекулах асфальтеновых фракций;

- по данным РФА пачечное ядро кристаллической составляющей макромолекул А, ВМА, НМА и МА битуминозных нефтей представляет собой хорошо упорядоченную структуру, состоящей из трех – пяти слоев, толщина и диаметр которых не превышает 14.3 Å. В основе каждого слоя, расположенного друг от друга, как правило, на расстоянии 4 Å, может находиться до шести ароматических колец. Наиболее существенно разнятся макромолекулы А, ВМА, НМА и МА по степени

ароматичности и степени пачечной организованности углеродных атомов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору, внс лаборатории гетероорганических соединений нефти ИХН СО РАН Антипенко Владимиру Родионовичу за ценные советы при обсуждении результатов РФА.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Минобрнауки РФ (НИОКТР 121031200185-6).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кадиев Х.М., Зайцева О.В., Магомадов Э.Э., Чернышева Е.А., Окнина Н.В., Батов А.Е., Кадиева М.Х., Капустин В.М., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 4. С. 337. [Petroleum Chemistry, 2015, vol. 55, no. 6, p. 487. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060067>. <https://doi.org/10.7868/S0028242115040061>
2. *Zuo P., Qu S., Shen W.* // J. Energy Chem. 2019. V. 34. P. 186. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.10.004>
3. *Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strauaz O.P.* // Energy Fuels. 1997. V. 11. No. 6. P. 1171. <https://doi.org/10.1021/ef970027c>
4. *Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S.* // Energy Fuels. 2019. V. 33. No. 9. P. 7971. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
5. *Kayukova G.P., Gubaidullin A.T., Romanov G.V., Petrov S.M., Vakhin A.V., Petrukchina N.N.* // Energy Fuels. 2016. V. 30. No. 2. P. 773. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01328>
6. *Созинов С.А., Сотникова Л.В., Попова А.Н., Хицова Л.М., Колмыков Р.П., Мальшева В.Ю., Лырциков С.Ю., Краснов С.А., Исмаилов З.Р.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 6. С. 603. <https://doi.org/10.15372/KhUR20180606>
7. *Антипенко В.Р., Федяева О.Н., Востриков А.А.* // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 4. С. 547. [Petroleum Chemistry, 2021, vol. 61, no. 7, p. 787. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070069>. <https://doi.org/10.31857/S0028242121040109>
8. *Уразов Х.Х., Свириденко Н.Н.* // ХТТ. 2022. № 2. С. 46. [Solid Fuel Chemistry, 2022, vol. 56, no. 2, p. 128. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020100>. <https://doi.org/10.31857/S0023117722020104>
9. *Antipenko V.R., Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Grin'ko A.A.* // Petroleum Chemistry, 2020. V. 60. No. 6. P. 668. <https://doi.org/10.1134/S096554412006002X>
10. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 450.
11. *Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S.* // Anal. Chem., 1961, vol. 33, p. 1587. <https://doi.org/10.1021/ac60179a039>
12. *Dickie J.P., Yen T.F.* // Anal. Chem., 1967, vol. 39, p. 1847. <https://doi.org/10.1021/ac50157a057>
13. *Камьянов В.Ф., Бодрая Н.В., Сивиролов П.П., Унгер Ф.Г., Филимонова Т.А., Чернявский В.Н.* // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 1. С. 3. [Petroleum Chemistry U.S.S.R., 1989, vol. 29, no. 1, p. 1. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(89\)90001-4](https://doi.org/10.1016/0031-6458(89)90001-4)].
14. *Дмитриев Д.Е., Головки А.К.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ QMR № 2010612415 от 06.04.10 г.

УДК 665.64:547.83

## АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ БИТУМИНОЗНЫХ НЕФТЕЙ

© 2023 г. Н. Н. Герасимова<sup>1,\*</sup>, Т. А. Сагаченко<sup>1,\*\*</sup>, Р. С. Мин<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: dm@ipc.tsc.ru

\*\*e-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

\*\*\*e-mail: lgosn@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 31.10.2022 г.

После доработки 28.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Методы структурно-группового анализа и хроматомасс-спектрометрии использованы для характеристики высоко- и низкомолекулярных азотсодержащих оснований битуминозных нефтей из различных нефтегазоносных провинций России. Установлено, что высокомолекулярные основания близки по своей структурной организации: их усредненные молекулы практически не различаются по числу структурных блоков, содержанию в них ароматических и нафтеновых циклов и числу атомов углерода в парафиновых фрагментах. Показано, что в составе низкомолекулярных оснований всех нефтей присутствуют сходные наборы алкилзамещенных хинолинов, бензохинолинов, азапиренов, тиофено- и бензотиофенохинолинов.

Ключевые слова: битуминозная нефть, азотсодержащие основания, состав, структура

DOI: 10.31857/S0023117723020044, EDN: BFCYRW

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению химической природы азотсодержащих оснований (АО) нефтяных дисперсных систем обусловлен, главным образом, их негативным влиянием на процессы добычи и нефтепереработки и качество получаемых горюче-смазочных материалов [1–5]. Особое значение исследования, направленные на получение данных о составе и структуре АО, имеют в настоящее время. Это связано с неуклонным ростом в балансе добываемого и перерабатываемого углеводородного сырья доли тяжелых нефтей, одной из особенностей которых является высокое содержание гетероатомных компонентов, в частности, азоторганических соединений основного характера. Для разработки технических решений в области рационального использования такого нетрадиционного углеводородного сырья необходимы получение и обобщение информации о строении АО тяжелых нефтей.

В данной работе обсуждаются особенности структуры и молекулярный состав АО тяжелых нефтей различных нефтегазоносных провинций (НГП) России.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы нефтей отобраны из отложений палеозойского комплекса Тимано-Печорской НГП

(Усинское месторождение, I) и Волго-Уральской НГП (Ашальчинское месторождение, II и Нурлатское месторождение, III). Нефти относятся к классу битуминозных ( $\rho = 971.5, 978.0$  и  $964.0$  кг/м<sup>3</sup>), высокосернистых ( $S = 1.98, 3.89, 4.70$  мас. %), характеризуются высоким содержанием общего ( $N_{\text{общ}}$ ) и основного азота ( $N_{\text{осн}}$ ), но при этом различаются по суммарному содержанию азотистых соединений и доле оснований в их составе. Так, концентрация  $N_{\text{общ}}$  в ряду нефтей I–II–III возрастает (0.64–0.67–0.73 мас. %), а концентрация  $N_{\text{осн}}$  уменьшается (0.19–0.12–0.07 мас. %). Следовательно, относительное содержание  $N_{\text{осн}}$  ( $N_{\text{осн}}/N_{\text{общ}} \times 100$ ) в исследованных нефтях снижается и составляет соответственно 29.7–17.9–9.6 отн. %. Большая часть основного азота нефтей в ряду I–II–III (55.0–67.5–71.1 отн. %) концентрируется в их смолистых веществах. На долю асфальтенов приходится соответственно 16.4–21.9–27.0, на долю масел – 28.3–10.6–1.9 отн. %. Такая особенность распределения  $N_{\text{осн}}$  по нефтяным компонентам может свидетельствовать о том, что АО битуминозных нефтей, использованных в работе, различаются по химической природе.

АО выделяли из деасфальтизированных нефтей по схеме (рис. 1), основанной на сочетании методов осаждения высокомолекулярных АО газообразным хлористым водородом (К-1), доосаждения растворимых в углеводородной среде

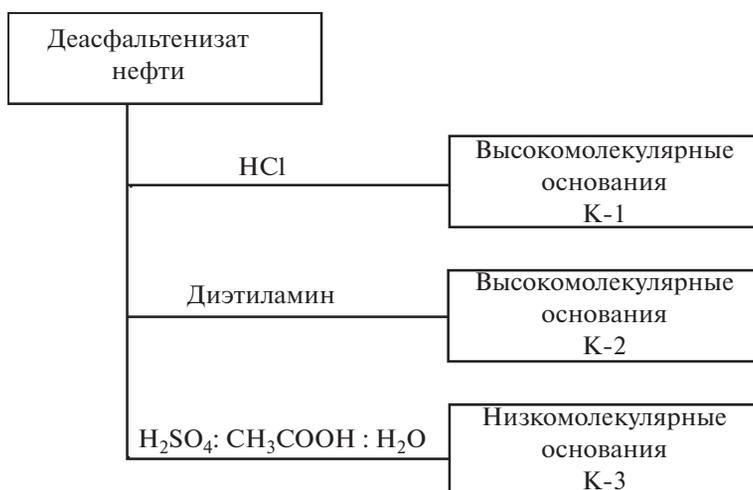


Рис. 1. Схема выделения азотсодержащих оснований.

хлористоводородных солей высокомолекулярных АО с помощью диэтиламина (К-2) и экстракции низкомолекулярных оснований уксуснокислым раствором серной кислоты (К-3) [6]. Предварительное выделение асфальтенов способствует снижению вязкости нефтяной системы и, как следствие, более полному извлечению АО из смол и масел. Дифференцирование оснований по молекулярной массе в процессе выделения значительно упрощает задачу последующего изучения их состава и строения.

Для характеристики полученных концентратов К-1, К-2 и К-3 использовали метод структурно-группового анализа (СГА) [7, 8], основу которого составляют значения их средних молекулярных масс, данные элементного анализа и результаты определения относительного содержания протонов в различных структурных фрагментах молекул выделенных соединений [9–11].

Элементный состав концентратов определяли на автоматическом анализаторе CHSN “Vario EL Cube”. Молекулярные массы (ММ) измеряли методом криоскопии в бензоле. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР снимали на спектрометре ЯМР-Фурье “AVANCE AV 400” фирмы “Bruker”, используя в качестве растворителя  $\text{CDCl}_3$ , а в качестве стандарта – тетраметилсилан. Расчет средних структурных параметров молекул АО проводили по программе, зарегистрированной в Роспатенте (Russian Federal Service for Intellectual Property) [12].

Рассчитаны: общее число колец ( $K_o$ ) и число атомов углерода в парафиновых ( $C_n$ ) структурах усредненной молекулы; число структурных блоков в усредненной молекуле ( $m_o$ ); общее число ( $K_o^*$ ), число ароматических ( $K_a^*$ ) и нафтеновых ( $K_n^*$ ) циклов в структурном блоке; количество атомов углерода в парафиновых фрагментах ( $C_n^*$ ) струк-

турного блока; количество алифатических атомов углерода, находящихся в  $\alpha$ -положении к ароматическим ядрам ( $C_\alpha^*$ ), и количество атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах ( $C_\gamma^*$ ).

Хроматомасс-спектрометрический (ГХ–МС) анализ образцов АО выполнен на приборе DFS фирмы “Thermo Scientific”. Подробное описание условий получения спектров, их обработки и подходов к идентификации соединений приведено в [6].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, общее количество выделяемых АО симбатно концентрации в нефтях основного азота. В ряду нефтей I–II–III суммарное содержание концентратов снижается и составляет 10.10–6.89–3.23 мас. % соответственно. Во всех случаях большую часть выделенных соединений составляют высокомолекулярные основания К-1, при этом их относительное содержание в составе АО нефтей в ряду I–II–III увеличивается (74.1–82.0–91.0 отн. %). Количество высокомолекулярных соединений К-2 в нефти I сопоставимо с количеством низкомолекулярных оснований К-3, а в нефтях II и III количество оснований К-2 существенно ниже количества оснований К-3.

Согласно данным СГА углеводородные скелеты усредненных молекул высокомолекулярных и низкомолекулярных оснований всех нефтей по своему строению идентичны. Их основу составляют полициклические структуры ( $K_o$ ), обрамленные алкильными заместителями ( $C_n$ ) (табл. 2). Наибольшими размерами полициклических фрагментов характеризуются усредненные молекулы оснований К-1, наименьшими – усреднен-

**Таблица 1.** Результаты выделения азотсодержащих оснований

Образец	Нефть I (Усинское месторождение)			Нефть II (Ашальчинское месторождение)			Нефть III (Нурлатское месторождение)		
	доля, мас. %	ММ, а.е.м.	содержание $N_{осн}$ , мас. %	доля, мас. %	ММ, а.е.м.	содержание $N_{осн}$ , мас. %	доля, мас. %	ММ, а.е.м.	содержание $N_{осн}$ , мас. %
К-1	7.37	1240	1.18	5.67	840	0.96	2.98	800	0.86
К-2	1.41	494	0.99	0.39	605	0.98	0.04	550	0.92
К-3	1.32	366	1.34	0.83	358	2.21	0.21	325	0.87

ные молекулы оснований К-3. Соединения К-2 занимают промежуточное положение по общей цикличности молекул. Аналогично изменяется и число парафиновых атомов углерода в алкильном замещении усредненных молекул АО концентратов в ряду К-1 – К-2 – К-3.

Усредненные молекулы наиболее высокомолекулярных АО преимущественно двублочные ( $m_a = 2.61-2.08-1.94$ ). В составе высокомолекулярных оснований К-2, помимо двублочных молекул, присутствуют молекулы, построенные из одного структурного блока ( $m_a = 1.44-1.51-1.51$ ), а в составе низкомолекулярных оснований К-3 преобладают моноблочные молекулы ( $m_a = 1.24-1.23-1.08$ ). Основу структурного блока усредненной молекулы АО каждого концентрата составляет обрамленная алкильными группами полициклическая система ( $K_o^*$ ), в которой в сопоставимых количествах сочетаются ароматические ( $K_a^*$ ) и нафтеновые ( $K_n^*$ ) циклы. Явных различий в значениях параметров ( $K_o^*$ ), ( $K_a^*$ ), ( $K_n^*$ ) средних структурных блоков АО одноименных концентратов нефтей I–II–III не прослеживается. Не существенно меняется и число парафиновых атомов углерода в структурных блоках АО одноименных концентратов всех нефтей.

Число атомов углерода, непосредственно связанных с ароматическим ядром ( $C_\alpha^*$ ) структурных блоков высокомолекулярных оснований К-1 всех нефтей, больше четырех.

Это указывает на то, что содержащиеся в структурных блоках ароматические и нафтеновые кольца сконденсированы между собой и ароматическое ядро расположено внутри нафтоароматического образования. Особенностью АО К-2 и К-3 является крайнее расположение ароматических ядер в полициклической системе их средних структурных блоков ( $C_\alpha^* < 4$ ).

Среднее число атомов углерода в парафиновых фрагментах ( $C_n^*$ ) структурных блоков усредненных молекул высоко- и низкомолекулярных АО всех нефтей превышает количество терминаль-

ных метильных групп в насыщенных фрагментах молекул ( $C_\gamma^*$ ). Следовательно, многие из этих фрагментов представляют собой линейные или слабоборазветвленные алкильные цепочки.

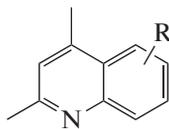
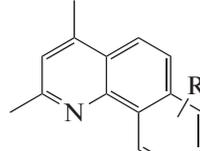
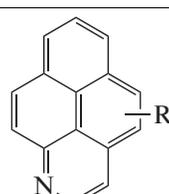
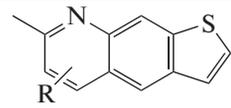
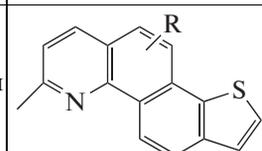
Совокупность результатов, полученных с привлечением методом СГА, позволяет сделать вы-

**Таблица 2.** Расчетные параметры средних молекул азотсодержащих оснований по данным структурно-группового анализа

Параметр	Нефть I			Нефть II			Нефть III		
	К-1	К-2	К-3	К-1	К-2	К-3	К-1	К-2	К-3
$K_o$	15.76	5.83	3.94	10.80	7.52	4.35	10.74	6.51	3.38
$C_n$	20.85	8.48	7.95	12.19	8.89	5.78	9.61	9.67	6.28
$m_a$	2.61	1.44	1.24	2.08	1.51	1.23	1.94	1.51	1.08
$K_o^*$	6.04	4.06	3.17	5.18	4.98	3.54	5.54	4.31	3.14
$K_a^*$	3.08	1.93	1.54	2.69	2.01	1.51	2.54	2.02	1.19
$K_n^*$	2.96	2.13	1.63	2.49	2.96	2.02	3.00	2.28	1.95
$C_n^*$	7.99	5.90	6.40	5.85	5.88	4.70	4.96	6.40	5.83
$C_\alpha^*$	4.71	3.33	3.60	4.62	4.12	3.94	4.52	3.95	3.38
$C_\gamma^*$	2.15	1.67	2.05	1.37	1.84	1.92	1.86	1.69	2.03
$N^*$	0.53	0.37	0.46	0.47	0.36	0.48	0.51	0.52	0.39
$S^*$	0.48	0.32	0.31	0.62	0.44	0.41	0.82	0.63	0.78

*Примечание.* Величина  $K_o$  – общее число колец и  $C_n$  – число атомов углерода в парафиновых структурах усредненной молекулы;  $m_a$  – число структурных блоков в усредненной молекуле;  $K_o^*$  – общее число,  $K_a^*$  – число ароматических и  $K_n^*$  – число нафтеновых циклов в структурном блоке усредненной молекулы;  $C_n^*$  – количество атомов углерода в парафиновых фрагментах,  $C_\alpha^*$  – количество алифатических атомов углерода, находящихся в  $\alpha$ -положении к ароматическим ядрам и  $C_\gamma^*$  – количество атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах структурного блока.

Таблица 3. Молекулярный состав азотсодержащих оснований

Соединение	Структура	Нефть I		Нефть II		Нефть III	
		К-1гр	К-3	К-1гр	К-3	К-1гр	К-3
Алкилхинолины		C <sub>4</sub> –C <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> –C <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> –C <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> –C <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> –C <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> –C <sub>7</sub>
Алкилбензо-хинолины		C <sub>1</sub> –C <sub>6</sub>	C <sub>1</sub> –C <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> –C <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> –C <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> –C <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>
Алкилазапирены		C <sub>1</sub> –C <sub>5</sub>	Отсутствуют	C <sub>3</sub> –C <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> –C <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> –C <sub>6</sub>	C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>
Алкилтиофено-хинолины		C <sub>2</sub> –C <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> –C <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> –C <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> –C <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> –C <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> –C <sub>6</sub>
Алкилбензо-тиофенохинолины		C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>	C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> –C <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> –C <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> –C <sub>7</sub>	C <sub>1</sub> –C <sub>6</sub>

вод, что высоко- и низкомолекулярные АО использованных в работе битуминозных нефтей имеют сходное строение молекул.

Следует отметить, что в составе исследованных высоко- и низкомолекулярных оснований тяжелых нефтей присутствуют мультигетероатомные структуры. Так, часть структурных блоков средних молекул всех АО, наряду с атомом азота, содержит атомы серы (табл. 2). Наиболее богаты серой структурные блоки средних молекул высоко- и низкомолекулярных оснований наиболее высокосернистой нефти III.

Ранее нами показано, что концентраты К-1 представляют собой сложные смеси соединений с широким молекулярно-массовым распределением, разделение которых методом экстракции горячим *n*-гексаном позволяет выделить из них фракции гексанорастворимых (К-1гр) и гексанонерастворимых компонентов (К-1гр) [13, 14]. АО К-1гр отличаются от АО К-1гр меньшей молекулярной массой, пониженной ароматичностью молекул за счет более развитого нафтенового и алкильного замещения ароматических ядер и могут быть охарактеризованы методом ГХ-МС [6].

Экспериментально установлено, что в составе концентратов К-1, выделенных из нефтей I–II–III, доля оснований К-1гр (ММ = 527–517–411 а.е.м.) составляет 27.5–28.1–45.5%.

ГХ-МС фракций К-1гр и концентратов низкомолекулярных АО К-3 позволила получить дополнительную информацию о составе АО тяжелых нефтей.

Согласно полученным данным, в составе АО К-1гр и К-3 всех нефтей присутствуют сходные наборы азот- и азотсеросодержащих соединений (табл. 3). Идентифицированные азаарены и гибридные соединения представлены близкими по молекулярно-массовому распределению алкилхинолинами, алкилбензохинолинами, алкилазапиренами, алкилтиофенохинолинами и алкилбензотиофенохинолинами. Наличие одноименных соединений в составе АО, полученных различными способами выделения, вероятнее всего, связано с особенностями их структуры, обусловленными, в частности, экранированием атома азота пиридинового кольца алкильными заместителями [15, 16]. Сравнение масс-хроматограмм идентифицированных соединений показывает, что в составе АО К-3 доля гомологов с

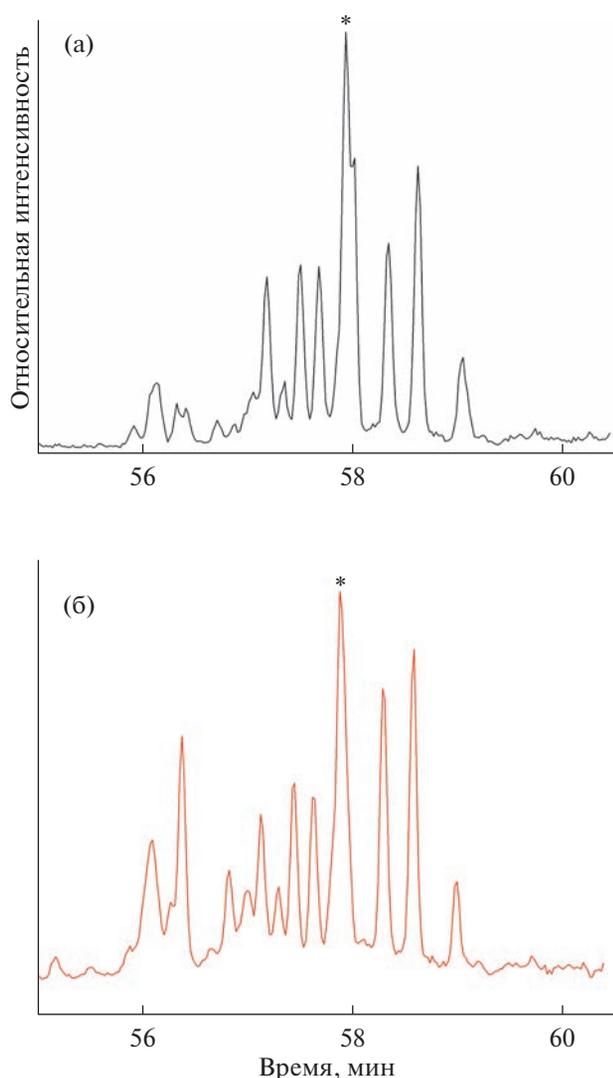


Рис. 2. Масс-хроматограммы  $C_3$ -бензо[*h*]хинолинов по  $m/z = 221$  К-1гр (а) и К-3 (б) нефти I (звездочка – 2,3,4-триметилбензо[*h*]хинолин).

экранированным атомом азота выше, чем в составе АО образцов К-1гр. В качестве примера на рис. 2 приведены масс-хроматограммы  $C_3$ -бензохинолинов, установленных в составе К-1гр и К-3 нефти I ((а) и (б) соответственно). В обоих образцах они представлены смесью триметилбензо[*h*]хинолинов. Однако среди  $C_3$ -бензохинолинов К-3 выше доля структур с большей хроматографической подвижностью, что указывает на повышенное содержание изомеров с экранированным атомом азота.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное изучение структуры и молекулярного состава АО тяжелых палеозойских нефтей месторождений Усинское (I, Тима-

но-Печорская НГП), Ашальчинское и Нурлатское (II и III, Волго-Уральская нефтегазоносная провинция), различающихся по суммарному содержанию азотистых соединений и доле оснований в их составе.

Показано, что во всех нефтях АО представлены сложной смесью высокомолекулярных (К-1, К-2) и низкомолекулярных компонентов (К-3).

Количество выделяемых АО симбатно концентрации в нефтях основного азота и снижается при переходе от нефти I к нефти III. Основной вклад в состав АО всех нефтей вносят наиболее высокомолекулярные основания К-1, относительное содержание которых в сумме выделенных соединений в ряду нефтей I–II–III увеличивается. Количество высокомолекулярных соединений в нефти I сопоставимо с количеством низкомолекулярных оснований К-3, а в нефтях II и III количество оснований К-2 существенно ниже количества оснований К-3.

АО одноименных концентратов имеют сходное строение усредненных молекул. Так, молекулы оснований К-1 состоят преимущественно из двух структурных блоков. В составе высокомолекулярных оснований К-2, помимо двублочных молекул, присутствуют молекулы, построенные из одного структурного блока, а в составе низкомолекулярных оснований К-3 преобладают моноблочные молекулы. Основу структурного блока усредненной молекулы АО каждого концентрата составляет обрамленная алкильными фрагментами полициклическая система, в которой в сопоставимых количествах сочетаются ароматические и нафтеновые циклы. Ароматическое ядро среднего структурного блока молекул АО К-1 расположено в центре его полициклической системы, в средних структурных блоках молекул АО К-2 и К-3 оно занимает крайнее положение.

По общей цикличности средних структурных блоков молекул, содержанию в них ароматических и нафтеновых циклов и числу атомов углерода в парафиновых фрагментах, многие из которых представляют собой линейные или слаборазветвленные алкильные цепочки, АО одноименных концентратов нефтей I–II–III практически не различаются.

В составе АО всех нефтей присутствуют сходные наборы азот- и азотсерусодержащих соединений. Идентифицированные азаарены и гибридные соединения представлены близкими по молекулярно-массовому распределению алкилхинолинами, алкилбензохинолинами, алкилазапиренами, алкилтиофенохинолинами и алкилбензотиофенохинолинами.

Результаты проведенного исследования расширяют представления о составе и строении компонентов тяжелых нефтей и могут быть использо-

ваны при разработке инновационных способов их переработки.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Минобрнауки РФ (НИОКТР 1210312000185-6).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prado G.H.C., Rao Y., De Klerk A.* // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 1. P. 14.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779>
2. *Chen X., Liu Y., Li S., Feng X., Shan H., Yang C.* // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 4. P. 3659.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03230>
3. *Kong J., Wei X.Y., Yan H.L., Li Z.K., Zhao M.X., Li Y., Zong Z.M.* // *Fuel*. 2015. V. 159. P. 385.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.091>
4. *Chen X., Li T., Xin L., Yang Y., Shan H., Yang C.* // *Catalysis Communications*. 2016. V. 74. P. 95.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.11.008>
5. *Li S.J., Liu N.N.* // *Petroleum Science and Technology*. 2017. V. 35. № 11. P. 1141.  
<https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1312444>
6. *Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S.* // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. № 9. P. 7971.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
7. *Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф.* // *Нефтехимия*. 1984. Т. 24. № 4. С. 450.
8. *Головко А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д.* // *Геология и геофизика*. 2012. Т. 53. № 12. С. 1786. [Russian Geology and Geophysics, 2012, vol. 53, no. 12, p. 1374.  
<https://doi.org/10.1016/j.rgg.2012.10.010>].
9. *Fergoug T., Bouhadda Y.* // *Fuel*. 2014. V. 115. № 1. P. 521.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.055>
10. *Nguyen N.T., Kang K.H., Lee C.W., Kim G.T., Park S., Park Y.K.* // *Fuel*. 2019. V. 235. p. 677.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.035>
11. *Ok S., Mal T.K.* // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. № 11. P. 10391.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02240>
12. *Дмитриев Д.Е., Головко А.К.* Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ QMR № 2010612415 от 06.04.10 г. [Certificate of Registration of Computer Program QMR No. 2010612415 from 06.04.10]
13. *Герасимова Н.Н., Мин Р.С., Сагаченко Т.А.* // *Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2018. Т. 329. № 11. С. 17. [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 2018, vol. 329, no. 11, p. 17].  
<https://doi.org/10.18799/24131830/2018/11/205>
14. *Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Федорова Т.В.* Азотистые основания смол битуминозной нефти Ашальчинского месторождения Татарстана и их превращения при термической обработке. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. Т. 28. № 3. С. 246.  
<https://doi.org/10.15372/KhUR2020225>
15. *Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S., Patrakov Y.F.* // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. № 8. P. 9563.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01796>
16. *Химический состав нефтей Западной Сибири / под ред. Г.Ф. Большакова.* Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1988. 288 с.

## СОСТАВ И СТРУКТУРА НЕФТЯНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СМОЛИСТОЙ НЕФТИ

© 2023 г. Ю. В. Лоскутова<sup>1,\*</sup>, И. В. Прозорова<sup>1,\*\*</sup>, Г. И. Волкова<sup>1,\*\*\*</sup>, Н. В. Юдина<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, 634055 Томск, Россия

\*e-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

\*\*e-mail: piv@ipc.tsc.ru

\*\*\*e-mail: pat@ipc.tsc.ru

\*\*\*\*e-mail: natal@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Изучение распределения осадка, сформировавшегося на осадкообразующей поверхности из исследуемой нефти при различном градиенте температур, имеет типичный характер для нефтей смолистого типа: при снижении температуры нефти количество нефтяного осадка увеличивается, и его максимум соответствует температурам, наиболее приближенным к температуре застывания нефти. На свойства и структуру нефтяных отложений, отличающиеся местом и способом отбора, большое влияние оказывают термодинамические условия осадкообразования. В осадках, отобранных непосредственно из скважины и сформировавшихся в динамическом режиме при более высоких температурах в течение небольшого временного периода, содержание асфальтенов меньше, чем в нефтяных отложениях из приемной емкости. В образцах, отобранных на поверхности и сформировавшихся при пониженных температурах в течение более длительного периода, количество парафиновых углеводородов значительно выше, чем в осадках из скважины.

Ключевые слова: нефть, осадок, нефтяные отложения, асфальтены, парафиновые углеводороды

DOI: 10.31857/S0023117723020093, EDN: BHGSLD

### ВВЕДЕНИЕ

Возникающие при добыче и транспорте парафинистых нефтей осложнения связаны с образованием на стенках трубопроводов и технологического оборудования нефтяных отложений [1–3]. При снижении температуры нефти до величины, равной или меньшей температуры насыщения нефти парафином, начинается процесс формирования микрочастиц осадков. Если температура насыщения нефти парафином близка к пластовой, то создаются условия для выпадения нефтяных осадков в призабойной зоне пласта и нижней части ствола скважины [4–6].

Поверхностно-активные компоненты нефти, которыми являются смолы, органические кислоты и асфальтены, адсорбируются на поверхности труб, образуют первичный слой осадка. Образование нефтяных отложений начинается в зонах с температурой выше, чем температура плавления парафина (твердые *n*-алканы C<sub>17</sub> и выше). Так же при подъеме нефти к устью происходит снижение давления в скважине и разгазирование нефти, что обуславливает образование зародышей, рост и агломерацию кристаллов парафиновых углеводородов (ПУ). После формирования пристенного слоя отложений адгезия осуществляется уже не к поверхности трубы, а к сформированному слою [1].

Существенное влияние на образование нефтяных отложений оказывают химический состав нефти и содержание в ней твердых углеводородов. Наличие в нефти песка, глины и других механических примесей способствует связыванию кристаллов ПУ, смол и асфальтенов в агломераты и осадению их на стенках оборудования. Вода, содержащаяся в нефти в мелкодисперсном состоянии, понижает растворимость парафина и повышает вязкость нефти [7, 8].

В настоящее время существуют выработанные общепринятые механизмы образования нефтяных отложений, и основным направлением научных исследований остается решение конкретных технологических задач борьбы с нефтяными отложениями [9–12].

Цель работы – изучение влияния температурного градиента на процесс формирования нефтяного осадка смолистой нефти, а также состав и

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики исследуемых образцов

№ образца	Массовая доля, %						
	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	масла	Аг-УВ	ПУ	А	БС	СБС
Нефть	–	81.2	8.3	3.6	0.1	11.5	7.2
1	55.5	81.6	1.8	47.0	1.9	3.9	11.2
2	42.1	77.0	0.0	29.6	4.5	9.8	7.0
3	40.5	76.7	3.1	31.5	4.2	4.4	12.7
4	49.5	83.0	0.0	49.5	7.8	2.3	5.0
5	–0.5	53.5	2.5	12.6	1.8	6.0	3.0

**Таблица 2.** Содержание воды, солей и механических примесей в образцах нефтяных осадков

№ образца	Содержание, мас. %		
	вода	соль	механические примеси
1	0.4	1.0	Отсутствуют
2	Отсутствует	0.3	1.4
3	1.0	0.2	1.4
4	0.3	0.1	1.5
5	0.5	15.7	19.5

структура отложений, различающихся условиями отбора на месторождении.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись смолистая нефть Верхнечонского месторождения (Иркутская область) и 5 образцов нефтяных осадков данного месторождения, отличающихся местом и способом отбора:

*Образец № 1* – скв. А, проба устьевая, условия отбора – из сепаратора;

*Образец № 2* – скв. Б, условия отбора – фреза;

*Образец № 3* – скв. В, условия отбора – лубрикатор;

*Образец № 4* – скв. Г, приемные емкости;

*Образец № 5* – скв. Д, проба устьевая, условия отбора – фреза.

Физико-химические характеристики исследуемых образцов осадков и нефти приведены в табл. 1. Выделение асфальтенов осуществляли “холодным” способом Гольде по ГОСТ 11858, смолы определяли методом колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии по ГОСТ 11858-66, парафиновые углеводороды – по ГОСТ 11851-2018.

По содержанию ПУ нефть можно отнести к классу парафинистых (ПУ от 2 до 6 мас. %), а по суммарному содержанию смолисто-асфальтеновых компонентов (18.7 мас. %) – к высокосмоли-

стым нефтям. Асфальтены (А) присутствуют в нефти в следовых количествах, бензолные смолы (БС) преобладают над спиртобензольными (СБС). Бензолные или нейтральные смолы характеризуются как слабополярные гетероатомные нафтено-ароматические соединения (третичные амиды и кетоны и т.д.). Спиртобензольные или полярные смолы (СБС) – это сложные гетероатомные нафтено-ароматические нефтяные соединения, в структуре которых присутствуют полярные соединения (карбоновые кислоты, фенолы, амиды и т.д.).

Осадки представляют собой твердо-пластичные массы черного или бурого цвета с высоким содержанием нефтяных парафинов, смол, асфальтенов, песка, глины и минеральных солей. Анализ компонентного состава пяти образцов осадков показал, что осадки различаются между собой по температуре плавления  $T_{пл}$ , содержанию механических примесей, солей, бензолных и спиртобензольных смол, асфальтенов и парафиновых углеводородов (табл. 1 и 2).

По сравнению с нефтью, содержащей 3.6 мас. % ПУ, их количество в осадках существенно выше и составляет от 12.6 мас. % (№ 5) до 49.5 мас. % (№ 4), а содержание БС в осадках, напротив, в 1.2–5 раз ниже, чем в нефти. При этом если в нефти асфальтены практически отсутствуют или представляют собой коллоидные наноразмерные частички, не осаждаемые традиционным “холодным” способом Гольде, то в осадках их количество колеблется от 1.8 мас. % (№ 5) до 7.8 мас. % (№ 4). Таким образом, в осадках происходит накопление в основном твердых парафинов и асфальтенов.

Максимальное количество масел (83 мас. %) содержит образец № 4, при этом в нем так же, как и в образце № 2, полностью отсутствуют ароматические углеводороды (Аг-УВ). Наибольшим количеством смолисто-асфальтеновых компонентов характеризуются образцы № 2 и № 3, кроме того, в образце № 2 преобладают бензолные смолы (БС/СБС = 1.4), а в образце № 3 – спирто-бензольные смолы (БС/СБС = 0.35). Максимальное содержание асфальтенов при минимальном количестве смолистых компонентов (~8 мас. %) отмечено в образце № 4.

Так как нефть является малообводненной, во всех образцах нефтяных осадков содержание воды не превышает 1 мас. % (табл. 2). Общее содержание солей в образцах определяли по сухому остатку, содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  в водном экстракте с помощью титрования [13]. Установлено, что 1 кг образца № 1 содержит 10.5 г солей, причем из этого количества солей на долю  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  приходится 7.36 г, что составляет 70 мас. %. Остальные 30% осадка представлены, по-видимому, щелочными металлами. Характер-

ное распределение элементов в этом образце приведено в табл. 3. Образец № 5 отличается максимальным количеством солей (15.7 мас. %) и механических примесей (19.5 мас. %). В образцах № 2, 3 и 4, по сравнению с образцом № 5, на порядок меньше механических примесей (1.4–1.5 мас. %) и в 50 и более раз солей.

Таким образом, нефтяные осадки, отличающиеся местом и способом отбора, различны по компонентному составу и содержанию солей и механических примесей. Образец № 5, отобранный в устье с помощью фрезы, характеризуется высоким содержанием солей и механических примесей.

Количественную оценку процесса осадкообразования методом “cold finger” осуществляли на лабораторной установке, моделирующей процесс формирования нефтяного осадка на осадкообразующей поверхности (ОП) [11]. Установка состоит из четырех стальных полых внутри стержней, на поверхности которых с помощью циркулирующего хладагента поддерживалась температура от 30 до  $-30^{\circ}\text{C}$ . Стержни помещали в герметичные стаканы с анализируемыми пробами нефти, температура которой поддерживалась с помощью термостата в диапазоне от 50 до  $20^{\circ}\text{C}$  с шагом изменения  $10^{\circ}\text{C}$ . Формирование осадка на “металлическом стержне” (или ОП) происходит за счет градиента температур при постоянном перемещении и термостатировании. Количество отложений ( $m$ ) на ОП из 100 г нефти определяли гравиметрически через фиксированные проме-

**Таблица 3.** Содержание элементов в нефтяном осадке № 1

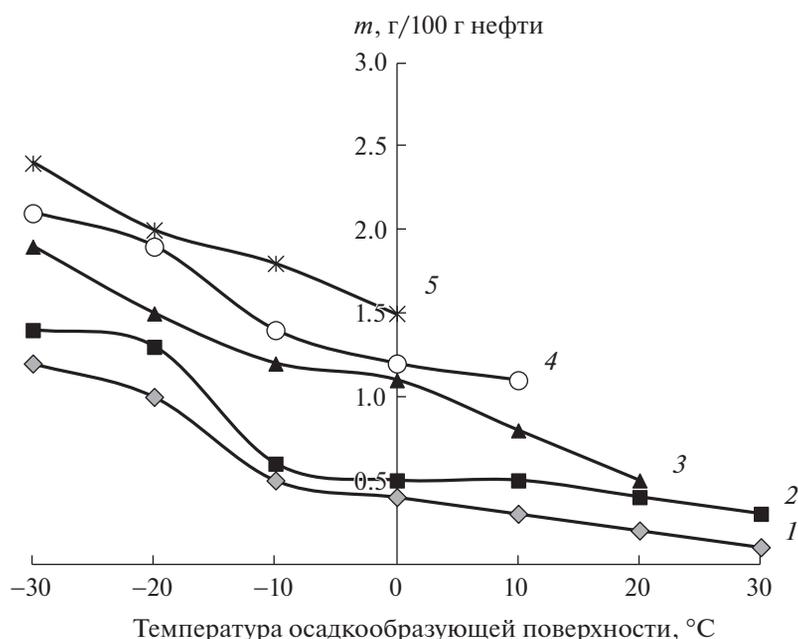
Элемент	мг/кг	мг-экв/кг
$\text{Ca}^{2+}$	1306.2	65.18
$\text{Mg}^{2+}$	156.4	12.86
$\text{Cl}^{-}$	5898.3	166.40

жутки времени (1 ч) как среднее двух параллельных опытов (рис. 1).

Микроструктуру исследуемых образцов нефтяных осадков оценивали методом оптической микроскопии с помощью микроскопа *AxioLabA1* (*CarlZeiss*), оснащенного цифровой камерой *AxiocamERc5s* при 400-кратном увеличении (рис. 2).

Относительное содержание структурных фрагментов осадка и нефти определяли с использованием данных ИК-спектроскопии. Спектры регистрировали на FTIR-спектрометре *NICOLET 5700* в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения *OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation*. В качестве примера на рис. 3 приведены ИК-спектры смолисто-асфальтеновых компонентов, выделенных из исходной нефти (2) и осадка № 1 (1).

Для определения относительного содержания структурных фрагментов использовали следующие характеристические полосы поглощения (п.п.):  $1730\text{ см}^{-1}$  – С=О-группы в сложных эфирах,



**Рис. 1.** Влияние градиента температур “нефть / осадкообразующая поверхность” на количество  $m$  сформировавшегося нефтяного осадка при температуре нефти: 1 –  $50^{\circ}\text{C}$ , 2 –  $40^{\circ}\text{C}$ , 3 –  $30^{\circ}\text{C}$ , 4 –  $20^{\circ}\text{C}$ , 5 –  $10^{\circ}\text{C}$ .



1700  $\text{cm}^{-1}$  – C=O-группы в кислотах, 1650  $\text{cm}^{-1}$  – C=O-группы в амидах, 1600  $\text{cm}^{-1}$  – ароматические C=C-связи, 850, 805 и 760  $\text{cm}^{-1}$  – полосы в “ароматическом триплете”, 1380  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{CH}_3$ -группы, 1030  $\text{cm}^{-1}$  – S=O-группы, 720  $\text{cm}^{-1}$  –  $(\text{CH}_2)_n$ -группы в алифатических структурах с  $n > 4$  [14].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При понижении температуры в нефтяных системах проходят фазовые превращения в следующей последовательности: молекулярно-дисперсное (жидкое)  $\leftrightarrow$  жидкокристаллическое  $\leftrightarrow$  твердое состояние  $\leftrightarrow$  полиморфные переходы (гексагональная, ромбическая, моноклинная, триклинная сингонии). Снижение растворимости парафиновых углеводородов в нефти является главным фактором, влияющим на выпадение твердой фазы. Их растворимость в значительной мере зависит от температуры нефти, с понижением которой формирующиеся кристаллы ПУ соединяются между собой, образуя прочную 3-D-структурную решетку [2, 12, 15]. Это приводит к значительному ухудшению вязкостно-температурных характеристик нефти вплоть до полной потери ее текучести и выпадению на ОП нефтяных отложений, снижающих дебит скважин и пропускную способность нефтепроводов.

Результаты изучения процесса формирования нефтяного осадка из исследуемой нефти в зависимости от температуры представлены на рис. 1. Распределение количества нефтяных отложений от температуры имеет типичный характер для нефтей смолистого типа: при снижении температуры нефти количество нефтяного осадка увеличивается и максимальное количество осадка образуется при температурах, наиболее приближенных к температуре застывания нефти (в нашем исследовании это температура нефти  $-10^\circ\text{C}$  и температура ОП  $-30^\circ\text{C}$ ).

Так как количественная оценка нефтяных отложений не дает представления о структуре нефтяного осадка, были проведены микроскопические исследования образцов, отобранных при различных температурах нефти и ОП (рис. 2). Микроструктура осадков, сформировавшихся при температуре нефти 50, 30 и  $10^\circ\text{C}$  и температуре ОП  $-20$  и  $-30^\circ\text{C}$ , представлены на рис. 2.

Из литературных данных известно [2, 7], что в нефтяных дисперсных системах осадкообразование начинается с формирования и роста кристаллов высокомолекулярных ПУ непосредственно при механическом сцеплении с трещинами, неровностями поверхности нефтяного оборудования, причем температура начала кристаллизации ПУ может составлять порядка  $60-70^\circ\text{C}$ . Микрофотографический анализ нефти при температуре начала осадкообразования  $50^\circ\text{C}$  показал, что оса-

док, отобранный при градиенте  $50^\circ\text{C}/-20^\circ\text{C}$ , представляет собой крупные сферолитные фибрилльные структуры размером до 100 мкм, характерные для высокомолекулярных ПУ, состав которых представлен в основном твердыми *n*-алканами, начиная с  $\text{C}_{17}$ . Состав ПУ оказывает значительное влияние на свойства нефтяного осадка, так как высокомолекулярные ПУ характеризуются повышенной хрупкостью и пониженной растворимостью в среде органических растворителей.

При температуре потока нефти  $30^\circ\text{C}$  и температуре ОП  $-20^\circ\text{C}$  в структуре нефтяного осадка наблюдается снижение размеров сферолитных кристаллических образований ПУ, а для осадков, отобранных при градиенте температур нефть/ОП:  $10^\circ\text{C}/-20^\circ\text{C}$ , характерно повышение доли аморфности и однородности твердой фазы. Значительных изменений в структурах осадков при этих температурах не отмечено.

Изменение микроструктуры нефтяных осадков, отобранных при температуре ОП  $-30^\circ\text{C}$ , с понижением температуры потока нефти от 50 до  $10^\circ\text{C}$  носит сходный характер. Так, микроструктура осадка нефти, отобранного при температуре нефти  $50^\circ\text{C}$  и температуре ОП  $-30^\circ\text{C}$ , представляет собой сферолитные фибрилльные образования порядка 250–300 мкм, характерные для высокомолекулярных ПУ.

При температуре потока нефти  $30^\circ\text{C}$  и температуре ОП  $-30^\circ\text{C}$  наряду с крупными сферолитами происходит формирование одиночных фибрилльных образований незначительных размеров. Наличие на поверхности кристаллов ПУ смолистой оболочки свидетельствует о значительном увеличении в составе нефтяного осадка доли смолистых компонентов.

В отобранных при температурах нефти  $10^\circ\text{C}$  и ОП  $-30^\circ\text{C}$  нефтяных осадках доля аморфности и однородности твердой фазы в структуре возрастает.

Так как интенсивное выпадение нефтяных отложений связано с составом дисперсной фазы, включающей гетерокомпоненты, методом ИК-спектроскопии на примере нефти и нефтяного осадка № 1 изучена структура нефтяных смол и асфальтенов (рис. 3).

В настоящее время большое внимание исследователями и практиками уделяется гетероатомным компонентам нефти, в основном азот- и серосодержащим, так как они являются каталитическими ядами и отрицательно влияют на каталитические процессы нефтепереработки. Обладающие поверхностно-активными свойствами кислородсодержащие соединения не оказывают заметного влияния на процессы переработки нефти, однако играют важную роль в процессах добычи и транспорта нефти [16]. Наибольшей по-

**Таблица 4.** Спектральные коэффициенты для бензольных и спиртобензольных смол, выделенных из осадка №1

Смолы	Отношение оптических полос поглощения			
	$D_{1610}/D_{725}$	$D_{1610}/D_{1465}$	$D_{1710}/D_{1465}$	$D_{3295}/D_{1465}$
БС	0.95	0.15	0.15	0.06
СБС	2.07	0.32	0.29	0.18

верхностной активностью характеризуются нефтяные кислоты, сосредоточенные в смолах и асфальтенах, которые принимают участие в образовании нефтяных ассоциатов [17]. Кислоты и фенолы в большей степени обнаруживаются в спиртобензольных смолах. В табл. 4 приведены спектральные коэффициенты для бензольных и спиртобензольных смол, выделенных из осадка № 1, рассчитанные по соотношению оптических полос поглощения при разных длинах волн. Коэффициент ароматичности, рассчитанный по соотношению оптических плотностей  $D_{1610}/D_{725}$ , в два раза выше в СБС. Для последних характерно увеличение относительного содержания карбонильных, карбоксильных  $D_{1710}/D_{1465}$  и гидроксильных групп  $D_{3295}/D_{1465}$  по отношению к БС.

Парафиновые углеводороды, выделенные из осадка, имеют интенсивные полосы  $\sim 1380$  и  $\sim 1465$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленные  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -группами как длинных парафиновых цепей, так и алкильных заместителей в циклах (рис. 3). Спектры ПУ имеют более интенсивную резко суженную полосу дуплета  $\sim 720$   $\text{см}^{-1}$ , так как выделенные из осадка парафины отличаются более высоким содержанием высокомолекулярных  $n$ -алканов с большим количеством углеродных атомов.

В [14] установлено, что в твердых парафинах нефтяных отложений присутствуют  $n$ -алканы с фрагментами гибридной структуры большей молекулярной массы и более сложной конфигурации, чем в твердых ПУ нефти. Основным структурным элементом таких углеводородов является углеводородный каркас с алкильным числом углеродных атомов не менее восьми. В качестве заместителей в хвостовой части этих молекул присутствуют ароматические и нафтеновые структуры, в том числе и циклические фрагменты, содержащие гетероатомы. При этом степень изомеризации основного углеродного скелета невысока.

Фракции асфальтенов и смол, выделенные из осадков, имеют характерные интенсивные полосы, свидетельствующие о наличии гетероатомных, парафино-нафтеновых структур и их большей степени ароматизированности, чем у смол и асфальтенов, выделенных из нефти.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучение процесса осадкообразования смолистой нефти Верхнечонского месторождения и пяти образцов нефтяных отложений, отличающихся местом и способом отбора на месторождении, показало, что термодинамические условия образования осадков оказывают влияние на их свойства и структуру. Формирование осадка начинается при довольно высокой температуре нефти  $50^\circ\text{C}$  и осадкообразующей поверхности  $20^\circ\text{C}$ . Понижение температуры не вызывает образование больших количеств осадка, что характерно для нефтей смолистого типа.

В осадках, отобранных непосредственно из скважины и сформировавшихся в динамическом режиме при более высоких температурах в течение небольшого временного периода, содержание асфальтенов меньше, чем в нефтяных отложениях из приемной емкости. В образцах, отобранных на поверхности и сформировавшихся при пониженных температурах в течение более длительного периода, количество парафиновых углеводородов значительно выше, чем в осадках из скважины. В спиртобензольных смолах в два раза выше количество кислородсодержащих групп, чем в бензольных смолах, концентрация которых в нефти больше.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН Института химии нефти СО РАН при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РФ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазена Б.А. Защита нефтепромыслового оборудования от парафиноотложений. М.: Недра, 1972. 117 с.
2. Персиянцев М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях. М.: ООО "НедраБизнесцентр", 2000. 653 с.
3. Волкова Г.И., Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Березина Е.М. Подготовка и транспорт проблемных нефтей (научно-практические аспекты). Томск: Издательский Дом ТГУ, 2015. 136 с.
4. Andrade D.E.V., Neto M.A.M., Negrão C.O.R. // *Rheologica Acta*. 2018. V. 57. P. 673. <https://doi.org/10.1007/s00397-018-1108-6>
5. Huang Z., Lu Y., Hoffmann R., Amundsen L., Fogler H.S. // *Energy&Fuel*. 2011. V. 25. P. 5180. <https://doi.org/10.1021/ef201048w>
6. Paiva F.L., Calado V.M.A., Marchesini F.H. // *Fuel*. 2017. V. 202. P. 216. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.039>
7. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. М.: Недра, 1969. 192 с.

8. Yao B., Li C., Yang F., Zhang Y., Xiao Z., Sun G. // Fuel. 2016. V. 184. P. 544.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.056>
9. Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Небогина Н.А. // Петролеомика. 2022. Т. 2. № 1. С. 64. [Petroleum Chemistry. 2022. vol. 62. p. 183.]  
<https://doi.org/10.53392/27823857-2022-2-1-64>
10. Юдина Н.В., Небогина Н.А., Лоскутова Ю.В., Волкова Г.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 1. С. 99. [Chemistry for sustainable development. 2019. vol. 27. no. 1. p. 86. <http://dx.doi.org/10.15372/KhUR20190114>]
11. Loskutova Y.V., Ryzhova N.S., Yudina N.V., Beshagina E.V. // Procedia Chemistry. 2015. V. 15. P. 49.  
<https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.10.008>
12. Dimitriou C.J., McKinley G.H. // Soft Matter. 2014. No. 35. P. 6619.  
<https://doi.org/10.1039/c4sm00578c>
13. Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Киев: Наук. думка. Ч. 2. 680 с.
14. Шарифуллин А.В., Хамидуллин Р.Ф., Фаррахова Л.И., Байбекова Л.Р. // Вестн. Казанск. технол. ун-та. 2006. № 1. С. 190.
15. Lopes-da-Silva J.A., Coutinho J.A.P. // Energy & Fuel. 2007. V. 21. P. 3612.  
<https://doi.org/10.1021/ef700357v>
16. Савиных Ю.В. Кислородсодержащие соединения в нефтях и битумах. Москва-Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. 160 с.
17. Прозорова И.В., Лоскутова Ю.В., Коваленко Е.Ю., Мин Р.С., Небогина Н.А. // Изв. вузов. Нефть и газ. 2008. № 3. С. 96.

УДК 665.642: 547.9

## ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ И СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ ПРИ ОБРАБОТКЕ ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ

© 2023 г. Д. С. Корнеев<sup>1,\*</sup>, Е. М. Осницкий<sup>1,\*\*</sup>, Н. Г. Воронцовская<sup>2,\*\*\*</sup>, Г. С. Певнева<sup>2,\*\*\*\*</sup>, Л. С. Клименко<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Югорский государственный университет, 628012 Ханты-Мансийск, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634021 Томск, Россия

\*e-mail: korneevds90@mail.ru

\*\*e-mail: evg.osn@gmail.com

\*\*\*e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru

\*\*\*\*e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

\*\*\*\*\*e-mail: l\_klimenko@ugrasu.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Изучены процессы взаимодействия компонентов тяжелой нефти Зюзеевского месторождения (республика Татарстан) и изопропилового спирта (ИПС) при температурах 25, 65 и 100°C. Установлено, что температурный режим влияет на плотность, состав и структурно-групповые характеристики продуктов взаимодействия нефти и ИПС. С увеличением температуры процесса до 100°C плотность образующихся продуктов возрастает на 4 мас. % (с 0.885 до 0.924 г/см<sup>3</sup>), при этом содержание смолисто-асфальтеновых веществ повышается также на 4 мас. %. Методом ИК-спектроскопии показано, что при обработке нефти изопропанолом при температурах 65–100°C в структуре асфальтенов существенно возрастает условное содержание парафиновых фрагментов, а коэффициент разветвленности увеличивается в 3 раза по сравнению с исходными асфальтенами. Наблюдаемые изменения обусловлены встраиванием изопропиловых фрагментов в структуру асфальтеновых молекул при обработке тяжелой нефти ИПС.

Ключевые слова: асфальтены, тяжелая нефть, изопропиловый спирт, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S002311772302007X, EDN: BGMDVP

### ВВЕДЕНИЕ

Высокое содержание асфальтенов в тяжелых нефтях затрудняет их добычу, транспортировку и переработку. Характерными особенностями макромолекул асфальтенов являются: преобладание конденсированных ароматических структур над алифатической периферией, наличие различных функциональных групп и гетероатомов [1]. Это приводит к агрегации и седиментации асфальтенов в нефтяных дисперсных системах при изменении внешних условий. Образование асфальтеновых частиц в технологическом оборудовании препятствует эффективной добыче и транспортировке нефтяных флюидов [2, 3].

Коллоидные частицы асфальтенов образуются за счет π-π-стэкинг-взаимодействий между ароматическими системами их молекул, кислотно-основных взаимодействий, образования водородных связей, образования координационных комплексов металлов и т.п. [4]. Для ингибирования агрегации молекул асфальтенов в реальных

нефтяных системах принято использовать различные амфифильные химические агенты, механизм действия которых подобен механизму действия поверхностно-активных веществ [5, 6]. Также активно развивается альтернативный подход к предотвращению агрегации асфальтенов, основанный на химической модификации их макромолекул. В зависимости от способа преобразования асфальтенов и химической природы реагента предполагается изменять полярность асфальтеновых молекул, повышать их растворимость в низших алканах, увеличивать алкильное обрамление для создания дополнительных стерических препятствий, что в совокупности позволит снизить влияние межмолекулярных взаимодействий и, следовательно, склонность асфальтенов к агрегации. Например, для подавления седиментации асфальтены подвергались реакциям фосфорилирования и фосфопропоксилирования [7]. Установлено, что добавление модифицированных асфальтенов в нефтяную дисперсную

**Таблица 1.** Состав тяжелой нефти Зюзеевского месторождения

Вещественный состав, мас. %			Элементный состав, мас. %				
масла	смолы	асфальтены	С	Н	N	S	O
67.31	22.33	10.36	81.67	12.38	0.79	4.01	1.15

**Таблица 2.** Физико-химические параметры нефти Зюзеевского месторождения

Фракционный состав об. %			Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	Вязкость при 20°C, мм <sup>2</sup> /с
н. к.–200°C	200–360°C	>360°C		
11.9	17.3	70.8	0.943	742.9

систему улучшает ее агрегативную устойчивость и способствует повышению конверсии сырья на 9–10% в процессе каталитического гидрокрекинга. Изучаются реакции алкилирования асфальтенов [8, 9], основная цель которых заключается в превращении асфальтенов в мальтены (растворимые в *n*-алканах) в результате введения длинных алкильных заместителей и частичного разрушения ароматических и гетерофункциональных фрагментов. Полученные результаты показывают, что в силу сложной химической природы асфальтенов в алкилировании могут участвовать практически все компоненты реакционной смеси (катализаторы, растворители и т.д.), что часто вызывает хаотичные и нежелательные превращения асфальтенов. Таким образом, химическая трансформация нефтяных асфальтенов с изменением их состава, структуры и физико-химических свойств является перспективным, но недостаточным изученным направлением исследований.

Цель данной работы – изучение влияния обработки тяжелой нефти изопропиловым спиртом на ее состав и структурные параметры асфальтовых веществ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являются: тяжелая высокосернистая нефть Зюзеевского месторождения (республика Татарстан), а также асфальтены, выделенные до и после обработки данной нефти изопропиловым спиртом (ИПС). Характеристики исходной нефти приведены в табл. 1, 2.

Обработка нефти изопропанолом проводилась при температурах 25, 65, 100°C с использованием масляной бани для термостатирования смеси. Масса навески нефти составляла 10 г. ИПС (ХЧ) добавлялся к нефти в количестве 20% от массы навески нефти. Продолжительность обработки нефти спиртом составляла 8 ч. Для учета влияния температуры на состав и свойства тяжелой нефти была проведена серия “холостых” экспериментов при температурах 25, 65, 100°C в течение 8 ч без

добавления в нефтяную систему ИПС. Также был проведен “нулевой” эксперимент, в рамках которого к навеске нефти добавлено 20 мас. % спирта, проведена гомогенизация смеси, после чего сразу же проводился анализ ее состава и свойств без выдерживания в течение 8 ч.

После гомогенизации смеси нефть-изопропанол извлечение спирта из системы методом вакуумной перегонки не представляется возможным.

Плотность исходной нефти и продуктов ее взаимодействия с ИПС определялась с использованием цифрового плотномера *METTLER TOLEDO Density meter Excellence D6* при температуре 20°C.

Определение вещественного состава исследуемых образцов проводилось по стандартной методике путем добавления к навеске нефтяной системы (3 г) *n*-гексана в массовом соотношении 40 : 1 для осаждения асфальтенов. Осаждение проводилось в течение 24 ч, после чего асфальтены отделялись от мальтенов фильтрованием (фильтр “Синяя лента”). Фильтр с асфальтовым осадком очищался *n*-гексаном от мальтенов в аппарате Сокслета в течение 18 ч. После этого асфальтены извлекались с фильтра хлороформом в аппарате Сокслета, затем растворитель упаривался и асфальтены сушились до постоянного веса при температуре 50°C.

Мальтены после фильтрации и очистки асфальтенов объединялись и освобождались от растворителя (*n*-гексан) на роторном испарителе. Мальтены наносились на силикагель (АСКГ фр. 0.2–0.5 мм) в аппарате Сокслета и методом жидкостной адсорбционной хроматографии разделялись на масла и смолы. Масла элюировались *n*-гексаном, смолы – смесью этанол-бензол в соотношении 1: 1, после чего из образцов упаривался растворитель, и они сушились до постоянного веса. Масла сушились на воздухе, смолы – в сушильном шкафу при температуре 50°C.

Для “холостых” экспериментов по нагреванию исходной нефти без ИПС расчет процентного содержания асфальтенов и смол проводился относительно массы навески образца. Для про-

**Таблица 3.** Влияние температурной обработки на состав и плотность исходной нефти

Температура нагрева, °С	Плотность при 20°С, г/см <sup>3</sup>	Вещественный состав, мас. %		
		асфальтены	смолы	масла
25	0.943	10.36	22.33	67.31
65	0.944	10.29	22.51	67.20
100	0.944	10.32	22.81	66.98

дуктов взаимодействия нефти и ИПС расчет содержания компонентов относительно массы навески смеси дает заниженные результаты, при этом фиксируются потери близкие к содержанию спирта в смеси (около 20%). Это свидетельствует о том, что на стадии разделения продуктов взаимодействия нефти и изопропанола основная часть спирта испаряется. В связи с этим для получения адекватных данных по составу образцов, масса навески смеси пересчитывалась на массу содержания нефти в смеси, путем умножения массы навески смеси на 0.8.

Доверительный интервал значений по содержанию асфальтенов и смол в образцах не превышает  $\pm 0.15$  и  $0.30$  мас. % соответственно.

ИК-спектры асфальтенов регистрировались с использованием ИК-Фурье-спектрометра ФТ-801 ("СИМЕКС"). Для анализа применялась приставка *PRIZE* в режиме регистрации спектров двойного прохождения излучения через микрообразец, раскатанный на зеркальной подложке. Обработка спектров проводилась в прилагаемом к оборудованию программном обеспечении.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Идея исследования основана на том, что в структуре смолисто-асфальтеновых веществ нефти присутствует значительное количество различных функциональных групп, в том числе карбоксильных, которые обеспечивают образование межмолекулярных взаимодействий при агрегации асфальтенов. В связи с этим предполагается, что при взаимодействии компонентов нефти с ИПС в структуру асфальтенов возможно встраивание алкильных и алкоксильных фрагментов, которые способны повышать агрегативную стабильность асфальтенов, предотвращая тем самым их агрегацию. Использование различных катализаторов для обеспечения взаимодействия компонентов нефти и ИПС не представлялось возможным в связи с высокой реакционной способностью большинства каталитических агентов по отношению к высокомолекулярным компонентам нефти. При этом предполагалось, что в силу сложной молекулярной структуры смолисто-асфальтеновых веществ возможен эффект автокатализа, способствующий эффективному взаимо-

действию асфальтенов с ИПС. Также учитывалось и то, что асфальтены тяжелых нефтей обладают достаточно низкой термической стабильностью и способны деструктурировать при температурах 100–150°С [10], что может инициировать и повысить эффективность их взаимодействия с ИПС.

По данным табл. 3 видно, что термическая обработка исходной нефти в диапазоне температур 25–100°С не оказывает значительного влияния на ее плотность и вещественный состав.

Однако анализ результатов состава образцов нефти после температурной обработки указывает на слабовыраженную тенденцию увеличения содержания смолистых веществ и снижение выхода масел при повышении температуры нагрева нефти. Это может быть связано с описанной выше способностью высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей к термической деструкции при относительно низких температурах с преобразованием их состава и структуры.

Иная картина наблюдается при оценке влияния обработки нефти изопропанолом на плотность и состав образующихся продуктов. Так, с увеличением температуры процесса до 100°С плотность смеси нефть-изопропанол возрастает с 0.885 до 0.924 г/см<sup>3</sup> (табл. 4). Причем обработка нефти ИПС при 25°С в течение 8 ч не влияет на плотность продукта, тогда как при повышении температуры наблюдаются значительные изменения.

Изменение плотности коррелирует с изменением состава продуктов обработки нефти изопропанолом. При 25°С не наблюдается значительных изменений состава нефтяной системы, однако с повышением температуры до 100°С содержание асфальтенов и смол возрастает практически на 1 и 3 мас. % соответственно. При этом ключевые изменения состава происходят при температурах 65–100°С. Так, в продуктах взаимодействия нефти и ИПС при 65°С впервые наблюдается возрастание количества смолистых веществ на 1.3 мас. % относительно исходной нефти, тогда как концентрация асфальтенов остается на прежнем уровне. С повышением температуры процесса до 100°С количество смол дополнительно возрастает на 1.5 мас. %, а содержание асфальтенов увеличивается практически на 1 мас. %.

**Таблица 4.** Влияние ИПС на состав и плотность исходной нефти при различных температурах

Температура и продолжительность обработки	Плотность при 20°C, г/см <sup>3</sup>	Вещественный состав, мас. %		
		асфальтены	смолы	масла
25°C (0 ч)	0.885	10.53	22.34	67.13
25°C (8 ч)	0.885	10.75	22.73	66.52
65°C (8 ч)	0.901	10.54	24.06	65.40
100°C (8 ч)	0.924	11.34	25.56	63.10

По всей видимости, в температурном диапазоне 65–100°C происходит наиболее активное взаимодействие нефти с ИПС, приводящее к значительному увеличению содержания в системе высокомолекулярных компонентов. Это может быть обусловлено: 1) встраиванием в структуру смол и асфальтенов изопропиловых фрагментов с увеличением их средней молекулярной массы и, следовательно, повышением массовой доли в системе; 2) трансформацией масляных компонентов в высокомолекулярные соединения под действием изопропилового спирта.

Для оценки изменения параметров молекулярной структуры асфальтенов в процессе обработки нефти ИПС использовался метод ИК-спектроскопии. На рис. 1 представлены ИК-спектры асфальтенов, выделенных из исходной нефти ( $A_{исх}$ ), из смеси нефть-изопропанол сразу после гомогенизации ( $A_0$ ), из продуктов обработки нефти ИПС при температурах 25 ( $A_{25}$ ), 65 ( $A_{65}$ ), 100°C ( $A_{100}$ ) соответственно. Спектры имеют типичный вид нефтяных асфальтенов и в основном схожи между собой. Однако в области 1600–400 см<sup>-1</sup> наблюдаются некоторые различия, характеризующие изменения молекулярной структуры асфальтенов.

На основании результатов обработки ИК-спектров были рассчитаны спектральные коэффициенты, подтверждающие закономерности изменения структуры асфальтеновых молекул:  $D_{1610}/D_{1465}$  – условное содержание ароматических структур;  $D_{725}/D_{1465}$  – условное содержание пара-

финовых структур;  $D_{1380}/D_{1465}$  – коэффициент разветвленности (условное содержание СН<sub>3</sub>-групп). По данным табл. 2 видно, что при температурах обработки нефти ИПС 25–65°C структурные параметры асфальтенов изменяются незначительно, что соответствует данным по плотности и составу продуктов взаимодействия нефти и спирта в данном интервале температур. С повышением температуры процесса до 100°C в структуре асфальтенов существенно возрастает условное содержание парафиновых фрагментов, а коэффициент разветвленности увеличивается в 3 раза по сравнению с исходными асфальтенами. При этом условное содержание ароматических структур практически не меняется.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе обработки тяжелой нефти изопропиловым спиртом при температурах 65–100°C происходят химические превращения, связанные со встраиванием алкильных и алкоксильных фрагментов в структуру асфальтеновых молекул. Таким образом установлено, что изопропиловый спирт является алкилирующим реагентом для нефтяных асфальтенов при температурах 65–100°C.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования показано, что термическая обработка тяжелой нефти в диапазоне температур 25–100°C в течение 8 ч без добавления ИПС не оказывает влияния на ее состав и плотность. При термической обработке нефти в присутствии изопропанола в течение 8 ч с увеличением температуры процесса с 25 до 100°C плотность образующихся продуктов возрастает с 0.885 до 0.924 г/см<sup>3</sup>. Это сопровождается повышением содержания асфальтенов и смол в продуктах взаимодействия нефти и ИПС практически на 1 и 3 мас. % соответственно. При этом ключевые изменения состава и свойств нефтяной системы происходят в диапазоне 65–100°C.

Установлено, что при обработке нефти изопропанолом при температурах 65–100°C в структуре асфальтенов существенно возрастает условное содержание парафиновых фрагментов, а коэффициент разветвленности увеличивается в 3 раза

**Таблица 5.** Изменение структурных параметров асфальтенов при обработке нефти ИПС

Образец	Спектральный коэффициент		
	$D_{1610}/D_{1465}$	$D_{725}/D_{1465}$	$D_{1380}/D_{1465}$
$A_{исх}$	0.98	0.62	0.32
$A_0$	1.02	0.53	0.32
$A_{25}$	1.01	0.98	0.29
$A_{65}$	0.98	1.59	0.84
$A_{100}$	0.97	2.19	0.93

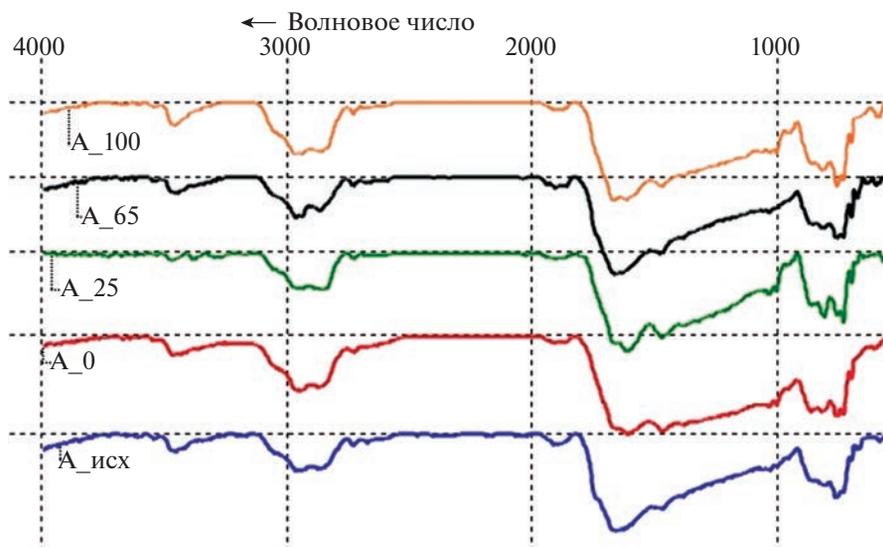


Рис. 1. ИК-спектры асфальтенов до и после обработки нефти ИПС при различных температурах.

по сравнению с исходными асфальтенами. При этом условное содержание ароматических структур практически не меняется. Полученные данные доказывают протекание химических реакций между молекулами асфальтенов и ИПС, представляющие собой встраивание алкильных (изопропильных) фрагментов в структуру асфальтенов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование состава и свойств тяжелых нефтяных систем выполнено в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

Исследование состава продуктов взаимодействия нефти и ИПС, а также структуры асфальтенов методом ИК-спектроскопии выполнено за счет гранта Российского научного фонда и правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры № 22-23-20200.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O. C., Gross L. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2015. V. 137. No. 31. P. 9870. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>
2. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. // *Успехи химии.* 2011. Т. 80. № 10. С. 1034. [Russ. Chem. Rev, 2011, vol. 80, no. 10, p. 993. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004174>].
3. Rogel E., Ovalles C., Moir M. // *Energy Fuels.* 2010. Vol. 24. No. 8. P. 4369. <https://doi.org/10.1021/ef100478y>
4. Gray M.R., Tykwinski R.R., Stryker J.M., Tan X. // *Energy Fuels.* 2011. Vol. 25. No. 7. P. 3125. <https://doi.org/10.1021/ef200654p>
5. Lin Y.-J., He P., Tavakkoli M., Mathew N.T., Fatt Y.Y., Chail J.C., Goharzadeh A., Vargas F.M., Biswal S.L. // *Energy Fuels.* 2017. Vol. 31. No. 11. P. 11660. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01827>
6. Rogel E. // *Energy Fuels.* 2011. Vol. 25. No. 2. P. 472. <https://doi.org/10.1021/ef100912b>
7. Ovalles C., Rogel E., Morazan H., Moir M.E. // *Fuel.* 2016. Vol. 180. P. 20. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.084>
8. Cagniant D., Nosyrev I., Cebolla V., Vela J., Membrado L., Gruber R. // *Fuel.* 2001. Vol. 80. P. 107. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00041-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00041-7)
9. Prado G H.C., de Klerk A. // *Energy Fuels.* 2015. Vol. 29. No. 8. P. 4947. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01292>
10. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г. // *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. № 2. С. 172. [Petroleum Chemistry, 2021, vol. 61, no. 2, p. 152. <https://doi.org/10.1134/S0965544121020158>]. <https://doi.org/10.31857/S0028242121020052>

УДК 622.276.8

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ НЕФТЯНОГО ОСАДКА

© 2023 г. И. В. Прозорова<sup>1,\*</sup>, Н. В. Юдина<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: piv@ipc.tsc.ru

\*\*e-mail: natal@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 14.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Исследовано формирование нефтяного осадка в высокопарафинистой нефти в присутствии карбоновых и нафтеновых кислот. Показано влияние концентрации и состава кислот на процесс ингибирования осадка и содержание в нем парафинов, смол и асфальтенов. В составе осадков, полученных из нефти с добавками кислотных реагентов, повышается количество легких *n*-алканов и снижается доля более высокомолекулярных углеводородов. В составе смол осадков, полученных с добавками кислотных реагентов, снижается содержание алифатических фрагментов и карбоксильных групп и возрастает коэффициент ароматичности. Асфальтены в осадке характеризуются снижением содержания ароматических структур и карбоксильных групп.

Ключевые слова: высокопарафинистая нефть, осадок, карбоновые кислоты, концентрат нафтеновых кислот, *n*-алканы, смолы, асфальтены

DOI: 10.31857/S0023117723020123, EDN: BPPMVI

### ВВЕДЕНИЕ

Отложение твердой фазы на поверхности нефтепромыслового оборудования при добыче, транспортировке и хранении сырой нефти приводит к техническим проблемам и экономическим потерям для нефтегазовой промышленности. Количество и состав нефтяных осадков определяются дисперсионной средой, дисперсной фазой нефти и внешними условиями. Термодинамическое равновесие между высокомолекулярными компонентами, такими как асфальтены, смолы и парафины, является важным параметром стабильности сырой нефти. Как только равновесие нарушается из-за изменений температуры, давления и состава нефти, уменьшается растворимость высокомолекулярных парафинов. Это приводит к снижению температуры их появления и отложения на твердых поверхностях [1]. Стабилизация начальной стадии роста субмикронных кристаллов парафинов может быть связана с адсорбцией асфальтенов на их поверхности [2]. Формирование молекулярных комплексов “асфальтены–парафины” происходит за счет межмолекулярных взаимодействий. В работе [3] объясняют присутствие асфальтенов в осадках следствием окклюзии нефтяного флюида кристаллизующейся фазой парафинов. Содержание асфальтенов в отложении постоянно увеличива-

ется с течением времени и в конечном итоге достигает в несколько раз большего, чем в исходной нефти. Асфальтены, захваченные отложениями, имеют более высокую полярность и молекулярную массу, чем асфальтены, первоначально присутствующие в нефти [4].

Одним из способов предотвращения интенсивного осадкообразования в нефти является применение ингибирующих присадок. Ингибиторами выступают поверхностно-активные вещества с алкильной цепью и полярной головкой; органические кислоты с кислотной группой, присоединенной к ароматическому кольцу; карбоновые кислоты. Механизм действия ингибиторов в ряде работ рассматривают с точки зрения их влияния на кристаллизацию парафинов [5]. Депрессорно-модифицирующие присадки приводят к концентрированию в осадке высокомолекулярных парафинов, более полярных смолистых компонентов и асфальтенов.

Ингибиторы могут также стабилизировать асфальтены, взаимодействуя с ними, снижая столкновения молекул и предотвращая агрегацию. Некоторые авторы [6, 7] считают, что диспергированные асфальтеновые агрегаты не всегда могут снизить их осаждение.

В последние годы появились работы, например [8–10], свидетельствующие о совместном дей-

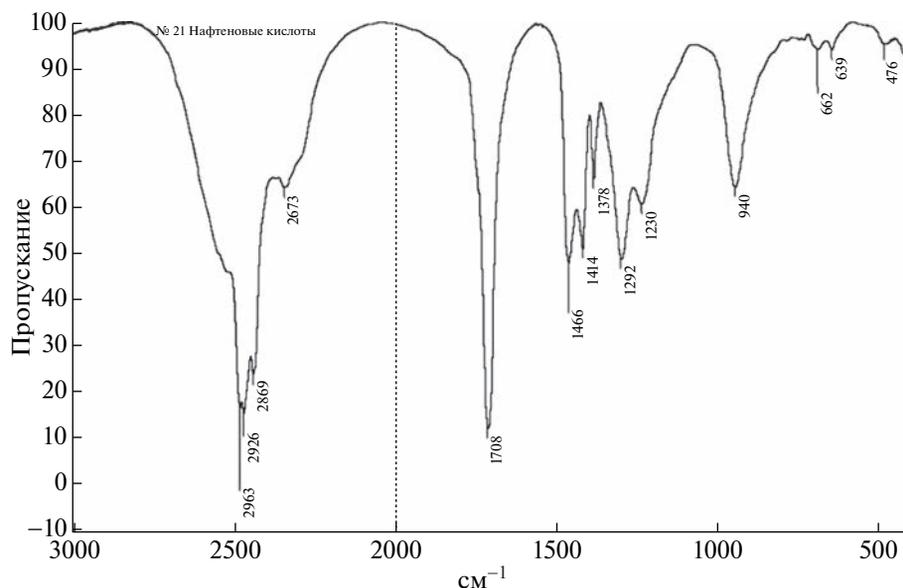


Рис. 1. ИК-спектр концентрата нафтенных кислот.

ствии ингибиторов парафинов и асфальтенов на процесс осадкообразования, при котором изменяется характер кристаллизации парафина и морфология кристаллов. Наиболее эффективные ингибиторы уменьшали средний размер агрегированных асфальтенов на 58%, что связано с наличием в составе ингибиторов ароматических веществ и полярных кислотных и/или спиртовых функциональных групп. Благодаря кислотно-щелочным взаимодействиям происходит уменьшение размеров агрегатов асфальтенов.

Цель работы – исследование влияния кислотных реагентов на формирования осадков в высокопарафинистой нефти.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась высокопарафинистая нефть Останинского месторождения. Физико-химическая характеристика: плотность – 867 кг/м<sup>3</sup>, температура застывания +7°C, содержание парафинов 8.5 мас. %, смолисто-асфальтеновых веществ 14.9 мас. %.

В качестве кислотных реагентов использовали карбоновые кислоты лауриновую C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, миристиновую C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, пентадекановую C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, стеариновую кислоты C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> (ч., производитель Китай) в концентрации 0.03 мас. %. Концентрат нафтенных кислот (КНК), полученный из нефти двухступенчатой экстракцией водно-спиртовым раствором едкого натра, вводили в концентрации 0.01, 0.02, 0.03, 0.04. Характеристика КНК: ММ – 280 у.е., кислотное число – 84.8 мг КОН/г, структурная формула C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O<sub>2</sub>, где n – 15–20.

В ИК-спектре концентрата нафтенных кислот (рис. 1) характеристические полосы соответствуют структурным группам: 1700 см<sup>-1</sup> (C=O-группа); 1460–1470 см<sup>-1</sup> и 1370–1380 см<sup>-1</sup> (колебания C–H-связи в метиленовых и метильных группах); 940 см<sup>-1</sup> (широкая полоса деформационных колебаний –CH<sub>2</sub> в нафтенных циклах); 1292 см<sup>-1</sup> (–C–O); 3500–3000 см<sup>-1</sup> (связанная –OH-группа). Полосы поглощения с максимумами 2853 и 2954 см<sup>-1</sup> соответствуют валентным колебаниям C–H-связей метильных и метиленовых групп.

Количественную оценку процесса осадкообразования осуществляли на лабораторной установке методом холодного стержня. Установка состоит из термостатированного стального цилиндра, погруженного в герметичный термостатированный сосуд, содержащий исследуемый образец. Температурный режим процесса формирования отложений подбирался с учетом температуры застывания анализируемого образца. В ходе эксперимента анализируемую пробу в герметичном стакане термостатировали 1 ч при температуре 25°C, температура стального стержня – 12°C. Количество осадка на стержне определялось гравиметрически.

Содержание асфальтенов, смол в нефтях и нефтяных осадках определяли методом адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия согласно ASTM D2007, парафиновых углеводородов (П) – по ASTM E1519.

Анализ состава масляной фракции в нефтяном осадке выполнялся на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Trace 1310/TSQ 8000 EVO

**Таблица 1.** Влияние структурных характеристик и концентрации карбоновых кислот и КНК на ингибирование нефтяного осадка

Реагент	Количество осадка, мас. %	Содержание, мас. % на осадок		
		масла	смолы	асфальтены
Без реагента	33.0	28.9	3.2	1.1
0.03% C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	31.0	26.9	3.0	0.9
0.03% C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	29.5	25.7	3.0	0.9
0.03% C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	22.5	18.8	3.0	0.6
0.03% C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	18.1	14.7	3.0	0.5
0.01% КНК	28.0	24.3	2.7	0.9
0.02% КНК	26.1	22.7	2.6	0.8
0.03% КНК	18.5	14.5	3.4	0.6
0.04% КНК	21.8	18.5	2.6	0.7

(*Thermo Fisher Scientific, США*). Условия: кварцевая капиллярная колонка *TG-5MS* с неподвижной фазой на основе 5% дифенил / 95% диметилполисилоксан, температура испарителя – 310°C, температура трансферной линии к масс-спектрометру – 300°C; программа термостатирования колонки – от 60 до 310°C со скоростью 4°C/мин, выдержка конечной температуры 40 мин. Масс-хроматограммы регистрировались по общему ионному току (ТIC) в диапазоне масс от 45 до 550 а.е.м.

Регистрацию ИК-спектров асфальтенов и смол проводили на ИК-Фурье-спектрометре *Nicolet-5700* в таблетках КВг в соотношении 1: 300. По результатам ИК-спектроскопии рассчитаны спектральные коэффициенты для асфальтенов, представляющие собой нормированные оптические плотности полос поглощения:  $D_{1610}/D_{1465}$  – содержание ароматических структур,  $D_{725}/D_{1465}$  – содержание парафиновых структур,  $D_{725}/D_{1380}$  – содержание длинных парафиновых цепей,  $D_{1380}/D_{1465}$  – коэффициент разветвленности (содержание СН<sub>3</sub>-групп),  $D_{1710}/D_{1465}$  – условное содержание – С=О, условное содержание нафтеновых структур  $D_{970}/D_{1465}$ , коэффициент ароматизированности  $D_{1610}/D_{725}$ , коэффициент алифатичности  $D_{720+1380}/D_{1600}$ .

Микрофотографии масляной фракции нефтяных осадков получены на микроскопе серии *Axio Lab.A1 (Carl Zeiss)* в проходящем свете. Обработку фотографий проводили с помощью программы *Axio Vision Zeiss*.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Количество нефтяного осадка в нефти при добавлении насыщенных карбоновых кислот снижается с увеличением длины углеводородной цепи, достигая ингибирования образования осадка

на 45% с добавкой стеариновой кислоты на (табл. 1). Эффективность ингибирования образования осадка при введении в нефть КНК зависит от его концентрации. Максимальное снижение количества осадка на 44.4% наблюдается при добавке 0.03% КНК. Дальнейшее повышение концентрации КНК до 0.04% приводит к увеличению количества осадка, что может происходить за счет самоагрегации молекул в КНК.

В табл. 1 приведены результаты по влиянию кислотных реагентов на групповой состав осадков. Количество осадка в нефти при добавках карбоновых кислот снижается за счет уменьшения количества масляной фракции и асфальтенов. В наибольшей степени ингибирующую эффективность (в 2 раза) проявляет стеариновая кислота.

Введение в нефть КНК оказывает влияние на содержание всех фракций в нефтяных осадках. В образце с добавкой 0.03% КНК, характеризующемся максимальной ингибирующей способностью, снижается содержание масел и асфальтенов, но возрастает количество смол (табл. 1).

Методом хромато-масс-спектрометрии определен индивидуальный состав *n*-алканов в масляной фракции. На рис. 2 приведено молекулярно-массовое распределение (ММР) *n*-алканов в осадках. Для *n*-алканов масляной фракции, выделенной из осадков исходной нефти и с добавками стеариновой кислоты и КНК, наблюдается бимодальное ММР. В ММР *n*-алканов в нефтяном осадке, полученном без реагента, максимумы приходятся на С<sub>11</sub> и С<sub>25</sub>. В осадках, выделенных из нефти с добавками 0.03% стеариновой кислоты и 0.03% КНК, максимумы в ММР алканов смещаются на С<sub>13</sub> и С<sub>23</sub>. В составе парафиновых углеводородов в осадках повышается доля *n*-алканов С<sub>10</sub>–С<sub>20</sub> и снижается – С<sub>21</sub>–С<sub>30</sub> по сравнению с алканами из осадка, полученного без реагентов.

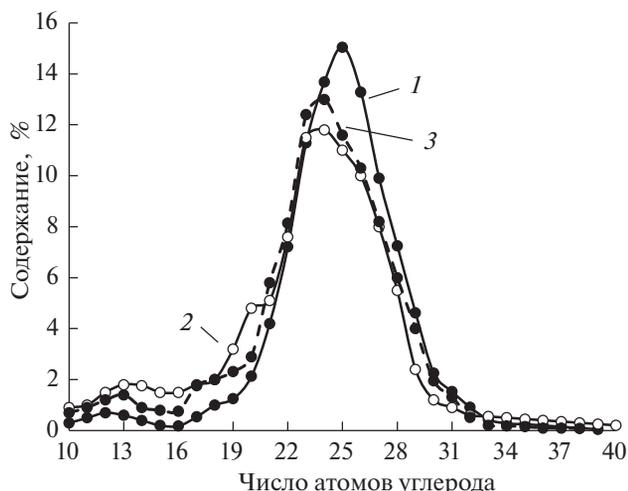


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в масляной фракции осадков: 1 — без реагентов; 2 — 0.03%  $C_{18}H_{36}O_2$ ; 3 — 0.03% КНК.

По данным спектральных коэффициентов, приведенных в табл. 2, в масляных фракциях осадков, выделенных из нефти с добавками карбоновых кислот, повышается степень алифатичности  $D_{720+1380}/D_{1600}$ , коэффициент разветвленности алифатических цепей  $D_{1380}/D_{1465}$  и снижается условное содержание нафтеновых  $D_{970}/D_{1465}$  и ароматических структур  $D_{1600}/D_{1465}$ . Для масляных фракций в осадках, выделенных из нефти с добавками КНК, отмечается более существенное повышение степени алифатичности, снижение условного содержания нафтеновых и ароматических структур.

Анализ микрофотографий масляной фракции осадка, полученного без реагента, показал фор-

Таблица 2. Влияние кислотных реагентов на спектральные коэффициенты для масляной фракции осадков (по данным ИК-спектроскопии)

Реагент	Нормирование полос поглощения			
	$D_{720+1380}/D_{1600}$	$D_{1610}/D_{1465}$	$D_{970}/D_{1465}$	$D_{1380}/D_{1465}$
Без реагента	9.27	0.08	0.15	0.38
0.03% $C_{12}H_{24}O$	11.8	0.07	0.09	0.55
0.03% $C_{14}H_{28}O_2$	11.8	0.06	0.08	0.56
0.03% $C_{15}H_{30}O_2$	11.6	0.07	0.09	0.57
0.03% $C_{18}H_{36}O_2$	11.0	0.06	0.08	0.61
0.01% КНК	13.5	0.05	0.06	0.50
0.02% КНК	15.4	0.04	0.06	0.49
0.03% КНК	16.0	0.04	0.06	0.48
0.04% КНК	14.5	0.05	0.06	0.48

мирование сплошной кристаллической структуры по всему объему с длиной парафиновых углеводородов от 23 до 45 мкм (рис. 3,а). Добавление в нефтяную систему карбоновых кислот приводит к снижению в масляной фракции скоплений и размеров парафиновых углеводородов (от 24 до 38 мкм), увеличению доли дендридных структур (рис. 3,б).

На микрофотографиях масляной фракции осадков, полученных с добавками КНК, видны отличия при формировании кристаллических парафиновых структур, по сравнению с добавками карбоновых кислот. Наиболее заметное уменьшение количества и размера структур парафиновых углеводородов наблюдается при добавлении к нефтяной системе 0.03 мас. % КНК. При этом не наблюдается образование дендритных структур (рис. 3,в).

Формирование стабильных зародышей кристаллов парафина происходит за счет достаточно гибких молекул, которые при охлаждении будут располагаться параллельно друг другу. Карбоновые кислоты длинными углеводородными цепями встраиваются в эти образования, а полярными функциональными группами препятствуют дальнейшему росту кристаллов.

Циклопарафины в составе КНК имеют жесткую и объемную структуру, они нарушают или вообще останавливают процессы зародышеобразования и роста кристаллов. Кристаллы, формируемые с участием циклопарафинов, являются наименее стабильными.

Использование данных ИК-спектроскопии позволяет получить информацию о структурно-групповом составе молекул нефтяных смол, выделенных из осадков. Согласно значениям спектральных коэффициентов, представленных в табл. 3, состав смол, полученных с добавками кислотных реагентов, характеризуется более низкими значениями степени алифатичности ( $D_{720+1380}/D_{1610}$ ) и высокими — коэффициента ароматичности Баттачариа ( $D_{1610}/D_{725}$ ) по сравнению со смолами из исходного осадка.

При увеличении количества атомов углерода в карбоновых кислотах, добавленных в нефть, в составе смол осадков, снижаются коэффициент ароматичности и содержание карбоксильных групп ( $D_{1710}/D_{1465}$ ). Наиболее значимые изменения этих коэффициентов отмечаются в образцах, полученных с добавками 0.03% стеариновой кислоты и КНК. Коэффициент разветвленности ( $D_{1380}/D_{1465}$ ), характеризующий условное содержание  $CH_3$ -групп, не изменяется по сравнению с этим коэффициентом для смол исходного осадка.

Характеристика структурно-группового состава молекул асфальтенов, выделенных из осадков с добавками КНК, дана на основании спектраль-

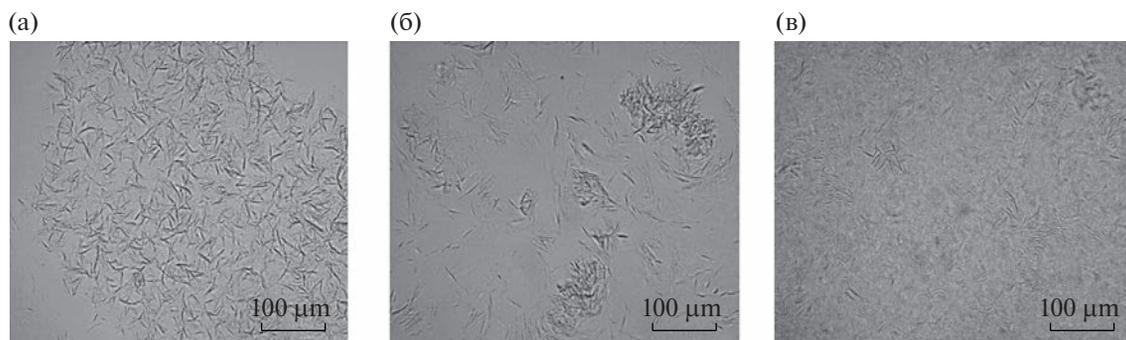


Рис. 3. Микрофотографии масляной фракции осадков: без реагента (а); 0.03%  $C_{18}H_{36}O_2$  (б); 0.03% КНК (в).

ных коэффициентов, представленных в табл. 4. В асфальтенах снижаются коэффициент ароматичности, содержание ароматических и карбонилсодержащих структур по сравнению с асфальтенами исходного осадка. Максимальное изменение данных спектральных коэффициентов наблюдается в образцах из осадка с добавкой 0.03% КНК. Содержание парафиновых структур  $D_{725}/D_{1465}$ , соотношение длинных  $-CH_2-$  и  $CH_3$   $D_{720}/D_{1380}$ , коэффициент разветвленности  $D_{1380}/D_{1465}$  остаются постоянными в асфальтенах осадков. Следовательно, в нефтяном осадке с добавкой 0.03% КНК концентрируются асфальтены, содержащие меньше ароматических структур и карбоксильных групп.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Ингибирующая способность кислотных реагентов проявляется при концентрации 0.03% кар-

Таблица 3. Влияние кислотных реагентов на спектральные коэффициенты смолистых компонентов в осадках (по данным ИК-спектроскопии)

Реагент	Нормирование полос поглощения			
	$D_{720+1380}/D_{1610}$	$D_{1610}/D_{725}$	$D_{1710}/D_{1465}$	$D_{1380}/D_{1465}$
Без реагента	3.63	1.44	0.24	0.62
0.03% $C_{12}H_{24}O$	3.28	1.75	0.25	0.63
0.03% $C_{14}H_{28}O_2$	3.24	1.72	0.23	0.61
0.03% $C_{15}H_{30}O_2$	3.22	1.73	0.22	0.60
0.03% $C_{18}H_{36}O_2$	3.19	1.55	0.20	0.59
0.01% КНК	3.24	1.72	0.24	0.63
0.02% КНК	3.23	1.75	0.23	0.65
0.03% КНК	3.33	1.59	0.20	0.64
0.04% КНК	3.24	1.73	0.24	0.65

боновых кислот с длиной углеводородной цепи не менее 18 атомов углерода и концентрата нафтеновых кислот. В нефтяном осадке снижается доля масляной фракции и асфальтенов.

2. В составе масляных фракций осадков, полученных из нефти с добавками кислотных реагентов, повышается количество *n*-алканов состава  $C_{10}-C_{20}$  и снижается  $-C_{21}-C_{31}$  по сравнению с масляной фракцией исходного осадка. Анализ микрофотографий масляной фракции осадков свидетельствует о формировании в присутствии 0.03 мас. % стеариновой кислоты дендритных структур, а в присутствии 0.03 мас. % КНК – заметное уменьшение количества и размера кристаллов парафинов.

3. В составе смол осадков, полученных с добавками стеариновой кислоты и КНК в количестве 0.03 мас. %, снижается содержание алифатических фрагментов и карбоксильных групп и возрастает коэффициент ароматичности по сравнению со смолами исходного осадка.

4. Асфальтены в осадке, полученном с добавками 0.03% КНК, характеризуются снижением содержания ароматических структур и карбоксильных групп.

Таблица 4. Влияние концентрации КНК на спектральные коэффициенты асфальтенов в осадках (по данным ИК-спектроскопии)

Реагент	Нормирование полос поглощения		
	$D_{1610}/D_{725}$	$D_{1610}/D_{1465}$	$D_{1710}/D_{1465}$
Без реагента	1.98	0.81	0.64
0.01% КНК	1.95	0.79	0.62
0.02% КНК	1.94	0.78	0.60
0.03% КНК	1.63	0.72	0.52
0.04% КНК	1.82	0.78	0.60

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Минобрнауки РФ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zahedi-Nejad, Bahrami M., Torkaman M., Ghayyem M.* // J. Petrol. Sci. Eng. 2021. V. 205. № 10. P. 108858. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108858>
2. *Daniel Molina V., Emiliano Ariza León, Arlex Chaves-Guerrero* // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 9. P. 8997. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01149>
3. *Sun W., Wang W., Gu Y., Xu X., Gong J.* // Fuel. 2017. V. 191. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.063>
4. *Wattana P., Fogler H.S., Yen A.* // Energy Fuels. 2005. V.19. № 1. P. 101. <https://doi.org/10.1021/ef0499372>
5. *Jung T., Kim J-N., Kang P-S.* // Korean J. Chem. Eng. 2016. V. 33. P. 1813. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0052-3>
6. *Hosseini-Moghadam S.M.-A., Zahedi-Nejad A., Bahrami M., Torkaman M., Ghayyem M.-A.* // Petrol. Sci. Eng. 2021. V. 205. № 10. P. 108858. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108858>
7. *Ghloum E.F., Rashed A.M., Safa M.A., Sablit R.C., Al-Jouhar S.M.* // Petrol. Sci. Eng. 2019. V. 175. № 4. P. 495. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.12.071>
8. *Faraoun Abbassia, Mortada Daaou, Bounaceur Boume-diene* // Energy Sources. 2016. Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects. V. 38. № 19. P. 2830. <https://doi.org/10.1080/15567036.2015.1017671>
9. *Yang F., Zhu H., Li C., Yao B.* // Petrol. Sci. Eng. 2021. V. 204. № 7. P. 108723. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108723>
10. *Razipour M., Samipour Giri M., Majidian N.* // Energy Sources. Part A: Recovery. Util. Environ. Effects. 2020. V. 17. № 4. P. 1. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1752332>

УДК 665.61:532.135:548:544:543.554.4

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ МАЛОСМОЛИСТОЙ НЕФТИ, ОСАДКОВ И РАФИНАТОВ

© 2023 г. Г. И. Волкова<sup>1,\*</sup>, Д. А. Зубарев<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: galivvol@yandex.ru

\*\*e-mail: zubarevdaniilandreevich@gmail.com

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 18.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Исследовалось влияние ультразвуковой обработки на свойства высокопарафинистой нефти, ее осадков и рафинатов. Нефть обрабатывалась в ультразвуковом поле (интенсивность поля 18 Вт/см<sup>2</sup>, частота 22 кГц, время 10 мин), процесс осадкообразования проводился при температуре среды 30°C и температуре “холодного стержня” 5°C. Вязкостно-температурные параметры нефти определялись с использованием ротационного вискозиметра *HAAKE Viscotester iQ*. Микроструктура осадков исследовалась на микроскопе *AXIOLAB.AI*. Содержание слабых и сильных кислот в нефти, рафинатах и осадках, выделенных из высокопарафинистой нефти, определялось с использованием метода потенциометрического титрования.

Ключевые слова: *высокопарафинистая нефть, ультразвуковая обработка, вязкость, температура золь-гель перехода, потенциометрическое титрование*

DOI: 10.31857/S0023117723020160, EDN: CBSLNH

### ВВЕДЕНИЕ

Активная добыча углеводородного сырья при практически полном отсутствии геологоразведочных работ привела к истощению запасов легких нефтей. Неспособность удовлетворять потребностям рынка в поставке энергетических ресурсов из-за образовавшегося дефицита легких нефтей вызвала необходимость использования нетрадиционного нефтяного сырья, включая высокопарафинистую нефть, горючие сланцы, нефтеносные пески, битуминозные пески и битум. В ближайшем будущем проблемные нефти станут альтернативой легкой, но их состав и физико-химические свойства не позволяют осуществлять добычу и транспорт традиционными методами в необходимых объемах. Высокая вязкость и плотность, температура застывания, приводящие к проблемам текучести, обусловлены, в основном, высоким содержанием высокомолекулярных компонентов, таких как парафины, асфальтены и смолы. Тяжелая нефть при температуре ниже точки застывания превращается в гель, что создает серьезные проблемы при транспортировке, так как отложения компонентов нефти на поверхности трубопровода уменьшают эффективный диаметр потока, создавая огромный перепад давления в трубопроводе [1].

Для транспортировки тяжелой нефти с высокой вязкостью при стандартной температуре и давлении (0°C и 101 325 Па) в нефтяной промышленности предложены и используются различные методы, в том числе разбавление (компаундирование сырьевых потоков) более легкой нефтью или органическими растворителями, формирование эмульсий тяжелой нефти в воде (прямых эмульсий), нагрев тяжелой сырой нефти и трубопроводов, транспорт нефти по подводным трубопроводам с электрическим обогревом, использование депрессорных присадок, применение присадок, снижающих сопротивление течению и пр. [2–8]. В последнее время интенсифицированы исследовательские работы в области разработки технологий экологически чистых физических методов воздействия, в частности, ультразвуковой обработки (УЗО), с целью увеличения продуктивности скважин и транспорта нефтяного сырья [9, 10]. Опыт предыдущих работ показывает [11], что УЗО не однозначно влияет на структурно-механические свойства нефтей различного компонентного состава.

Полярные азот-, сера- и кислородсодержащие соединения, входящие в состав нефтяных смол, обеспечивают их высокую поверхностную активность и, следовательно, депрессорную и ингиби-

рующую способность. Кислород составляет наибольшую долю гетероатомных соединений, а кислородсодержащие соединения (КСС) или кислородорганические соединения, являются наиболее полярными, поэтому КСС могут играть решающую роль в улучшении структурно-механических свойств высокопарафинистых систем. Элементный анализ не позволяет напрямую количественно определить содержание кислорода в нефтяных объектах, а ИК-спектроскопия дает только относительную оценку содержания кислородсодержащих функциональных групп. Поэтому в данной работе определение содержания КСС в нефтяных системах проводилось методом потенциометрического титрования, позволяющим определить кислотные числа как сильных, так и слабых кислот.

Цель данной работы: исследовать влияние ультразвуковой обработки на свойства высокопарафинистой малосмолистой нефти и определить содержание кислотных компонентов в осадках и рафинатах.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбрана высокопарафинистая малосмолистая нефть (ВПН), застывающая при плюс 3.8°C, следующего компонентного состава (мас. %): масла (в том числе парафиновые углеводороды) – 98.6 (6.9), смолы – 1.4, асфальтены отсутствуют. Групповой состав нефти определен по стандартным методикам.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Ультразвуковая обработка.** Воздействие ультразвуком на исследуемую ВПН осуществляли при помощи ультразвукового дезинтегратора *УЗДН-2Т* (рабочая частота  $22.00 \pm 1.65$  кГц). Масса образца составляла 40 г. УЗО проводили в течение 10 мин при интенсивности ультразвуковых колебаний 18 Вт/см<sup>2</sup> и двух температурах: 20°C и 0°C (смесь воды со льдом).

**Осадкообразование.** Процесс осадкообразования проводили на установке, работающей по принципу “холодного стержня”. Масса образца составляла 40 г, температура образца и стержня – плюс 30°C и плюс 5°C соответственно, длительность эксперимента 1 ч. Массу осадка, образовавшегося на стержне, определяли гравиметрически, и полученные значения пересчитывали на 100 г раствора.

**Температура застывания.** Температуру застывания ( $T_3$ ) нефти определяли на приборе ИНПН “Кристалл” марки SX-800 (Россия).

**Реометрия.** Реологические параметры исходной и обработанной ультразвуком нефти измеряли с использованием ротационного вискозиметра

*HAAKE Viscotester iQ*. Температурную зависимость эффективной вязкости (вязкостно-температурная кривая) снимали в интервале температур от плюс 20°C до –10°C при фиксированном значении скорости сдвига ( $1 \text{ с}^{-1}$ ) и скорости снижения температуры 0.7°C/мин. Реограммы зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига (кривая течения) при увеличении скорости сдвига (прямой ход) и последующем снижении скорости сдвига (обратный ход) образуют петлю гистерезиса. Расчет вязкости проводили при помощи программного обеспечения *RheoWinData Manager*. По площади, образованной кривыми течения прямого и обратного хода, рассчитывали энергию разрушения надмолекулярных структур ( $\Delta W$ ) с использованием программы *RheoEnergy Calculator*.

**Микроскопия.** Установление микроструктуры исследуемых нефтяных систем проводили с использованием оптического микроскопа *AXIOLAB.A1* в проходящем свете.

**Потенциометрическое титрование.** Определение содержания кислотных групп в исследуемых нефтяных системах проводили в соответствии с ГОСТ 32327-2013. В качестве титранта использовали раствор гидроксида калия в обезвоженном изопропиловом спирте. Изопропилвый спирт обезвоживали с использованием магниевой стружки и йода. Титрование осуществляли в среде смешанного растворителя – толуол: изопропиловый спирт: вода в соотношении 50.0 : 49.5 : 0.5 об. %. Предварительно проводили стандартизацию титранта с использованием высушенного гидрофталата калия. Электрохимическая система детектирования содержания кислотных групп состояла из хлорсеребряного электрода сравнения (ЭСр-10103), индикаторного стеклянного электрода (ЭС-10603) и иономера (И-160МИ).

Область скачков потенциала сильных и слабых кислот определяли с использованием бензойной кислоты и гуминовых кислот соответственно. Бензойную кислоту очищали перекристаллизацией из воды, гуминовые кислоты экстрагировали из нерастворимой массы смешанным растворителем, используемым для потенциометрического титрования.

Обработку кривых титрования осуществляли при помощи машинного метода линеаризации с использованием программного обеспечения *Tittr*, позволяющим надежно установить точки перегиба (конечные точки титрования) [12]. Для расчета содержания слабых ( $C_{\text{сл}}$ ), сильных ( $C_{\text{сил}}$ ) кислотных групп и их суммы ( $C_{\Sigma\text{COOH}}$ ) использовались следующие формулы:

$$C_{\text{сл}} = \frac{(A - B) \cdot M \cdot 56.1}{W},$$

$$C_{\text{сил}} = \frac{(CM - Dm) \cdot M \cdot 56.1}{W},$$

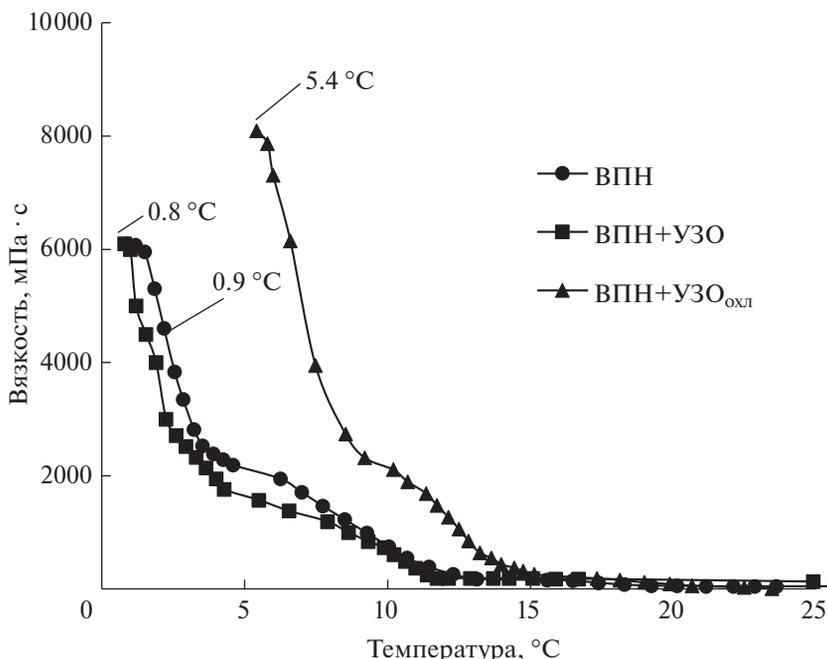


Рис. 1. Вязкостно-температурные кривые течения исходной и обработанной ВПН.

$$C_{\Sigma\text{COOH}} = C_{\text{сл}} + C_{\text{сил}},$$

$$KЧ_{\text{сл}} = \frac{(A - B) \cdot M \cdot 56.1}{W},$$

$$KЧ_{\text{сил}} = \frac{(CM - Dm) \cdot M \cdot 56.1}{W},$$

где  $A$  — объем спиртового раствора КОН, израсходованный на титрование образца до конечной точки титрования, мл;  $B$  — объем спиртового раствора КОН, израсходованный на холостое титрование, мл;  $M$  — концентрация спиртового раствора КОН, моль/л;  $W$  — масса образца, г;  $C$  — объем спиртового раствора КОН, израсходованный на титрование образца до конечной точки, соответствующей водному буферному раствору pH 4, мл;  $D$  — объем спиртового раствора HCl, израсходованный при холостом титровании до конечной точки, соответствующей  $C$ , мл;  $m$  — концентрация спиртового раствора HCl, моль/л.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Вязкостно-температурные параметры.* Вязкостно-температурные кривые позволяют оценить динамику структурообразования в парафинистых нефтяных системах (рис. 1). При охлаждении ВПН вязкость начинает повышаться при температуре 13.1°C, что вызвано образованием первичных субмикронных кристаллических зародышей. При дальнейшем понижении температуры вязкость растет более интенсивно до достижения температуры 4.6°C, после чего наблюдается скачок вязкости, обусловленный формированием зародышей критических размеров (нефтяная дисперсная система переходит в неустойчивое равновесие с исходной дисперсионной средой). При температуре 0.9°C наблюдается золь-гель переход ( $T_{3-г}$ ) и ВПН теряет текучесть (табл. 1). При  $T_{3-г}$  осуществляется переход нефтяной системы из свободнодисперсного коллоидного состояния в связнодисперсное.

Таблица 1. Структурно-механические характеристики ВПН, осадков и рафинатов

Образец	$T_{3-г}$ , °C	$\Delta W$ , кДж/м <sup>3</sup>	Масса осадка, г/100 г	$T_3$ , °C		
				ВПН	осадка	рафината
ВПН	0.9	0.4	6.4	3.8	11.0	2.5
ВПН+УЗО	0.8	0.38	5.7	3.7	12.8	-1.7
ВПН+УЗО <sub>охл</sub>	5.4	0.55	10.1	7.6	12.5	3.6

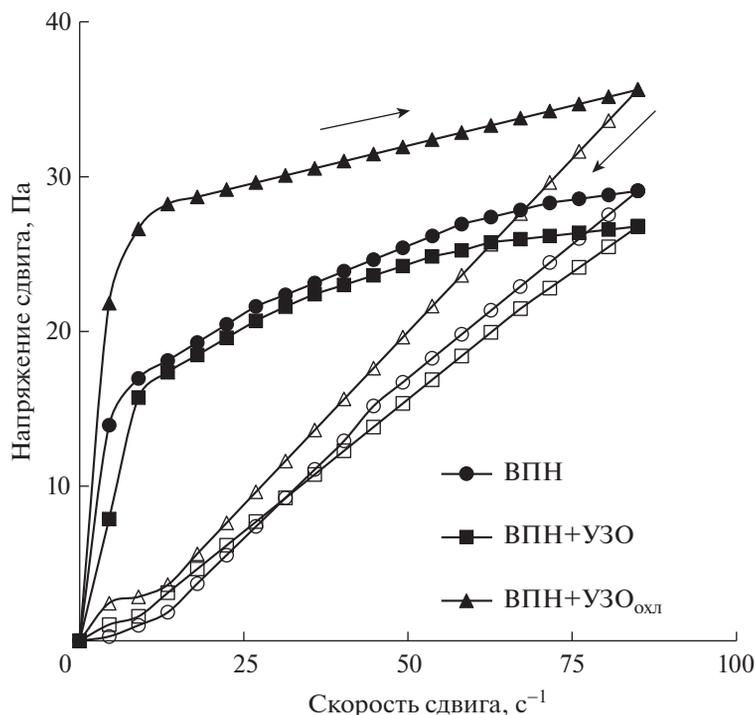


Рис. 2. Кривые течения прямого (маркеры с заливкой) и обратного (маркеры без заливки) хода ВПН.

Вязкость ВПН после УЗО (образец ВПН+УЗО) практически равна вязкости исходной ВПН до достижения температуры 9.9°C. При дальнейшем понижении температуры вязкость обработанной ВПН существенно ниже исходной до момента осуществления золь-гель перехода (0.8°C). ВПН, охлаждаемая в процессе УЗО (образец ВПН+УЗО<sub>охл</sub>), демонстрирует значительный рост как вязкости, так и  $T_{3-г}$  (5.4°C).

Тиксотропные свойства ВПН проявляются в наличии петли гистерезиса, которую образуют кривые течения прямого (ступенчатое увеличение скорости сдвига) и обратного хода (ступенчатое снижение скорости сдвига) (рис. 2). Площадь петли позволяет рассчитать энергию разрушения надмолекулярных структур ( $\Delta W$ ).  $\Delta W$  после УЗО нефти несколько снижается с 0.40 до 0.38 кДж/м<sup>3</sup> (табл. 1), а после УЗО охлаждаемой ВПН существенно увеличивается (0.55 кДж/м<sup>3</sup>).

**Осадкообразование.** Влияние внешнего воздействия на структурно-механические свойства нефтяной системы удобно оценить, исследуя седиментационную устойчивость нефти по количеству осадков, выделившихся на “холодном стержне”. Масса осадка образца ВПН+УЗО несколько меньше по сравнению с исходным образцом ВПН (табл. 1). Охлаждение ВПН в процессе УЗО (ВПН+УЗО<sub>охл</sub>) приводит к увеличению массы осадка в 1.6 раза по сравнению с образцом ВПН+УЗО.

Кристаллическая структура осадка образца ВПН+УЗО, согласно полученным микрофотографиям, слабо отличается от исходного образца ВПН, но заметно увеличение степени дисперсности частиц (рис. 3). Охлаждение ВПН в процессе УЗО способствует формированию более крупных кристаллических агрегатов, склонных к образованию сплошной сетчатой структуры.

**Температура застывания.** Температура застывания исходного и обработанных образцов ВПН изменяется аналогично  $T_{3-г}$ :  $T_3$  образца ВПН+УЗО не отличается от ВПН, а образца ВПН+УЗО<sub>охл</sub> увеличивается на 4°C.

После проведения процесса осадкообразования исследованы полученные осадки и рафинаты. Как видно из табл. 1,  $T_3$  осадка, выделенного из обработанной ультразвуком ВПН, выше, чем осадка из исходной ВПН, что может быть обусловлено увеличением доли высокомолекулярных углеводородов в нем. В данном случае кристаллизация углеводородов будет проходить из разогретой до 55°C нефти, что приведет к формированию тонкодисперсного осадка с более высокой седиментационной устойчивостью. Это предположение подтверждается данными микрокопии и процесса осадкообразования.  $T_3$  рафинатов образца ВПН+УЗО ожидаемо снижается (минус 1.7°C против +2.5°C для рафината ВПН).  $T_3$  образцов ВПН+УЗО<sub>охл</sub> и ВПН близки, но после УЗО формируются более крупные (“тяже-

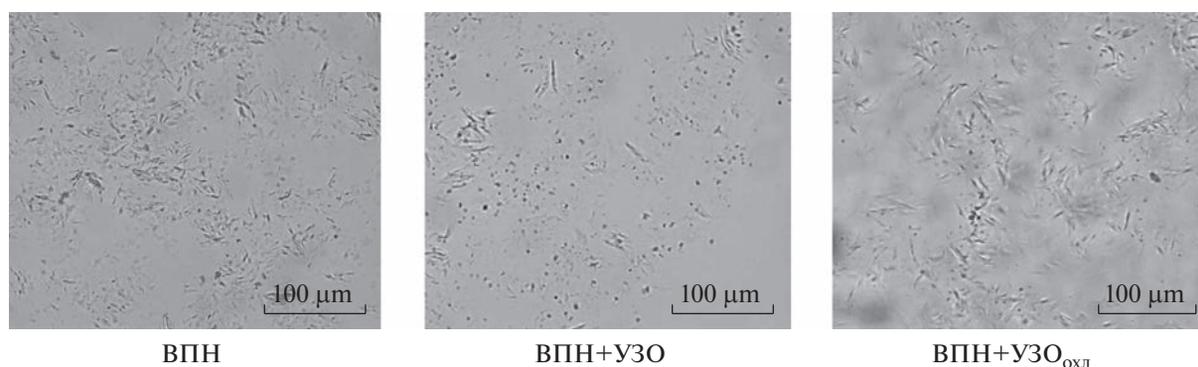


Рис. 3. Микрофотографии осадков исходной и обработанной ВПН.

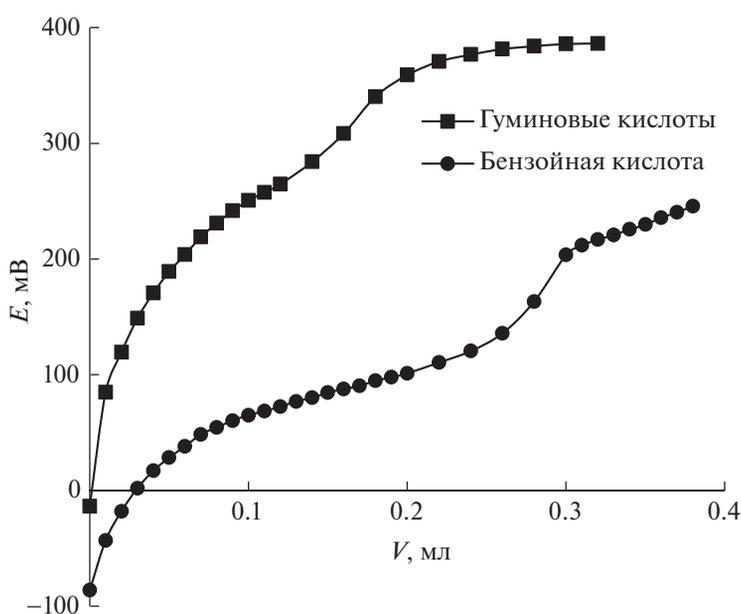


Рис. 4. Интегральные кривые потенциметрического титрования бензойной кислоты и гуминовых кислот.

лые”) кристаллы, образующих большее количество осадка.

**Потенциметрическое титрование.** Метод потенциметрического титрования, несмотря на его трудоемкость, позволяет количественно определить содержание слабых и сильных кислот в нефтяных объектах.

Для того чтобы надежно установить области скачков потенциала кислот различной силы в нефтяных образцах, проведено титрование индивидуальных кислородсодержащих соединений, проявляющих свойства сильных и слабых кислот. В качестве сильной кислоты использовали бензойную кислоту, в качестве слабой — гуминовые кислоты. Область скачка потенциала для бензойной кислоты находится в интервале 100–200 мВ, для гуминовых кислот — 250–400 мВ (рис. 4).

Согласно данным потенциметрического титрования, в исходной ВПН суммарное содержание кислот составляет 0.14 мг КОН/г и равно сумме СООН-групп в осадке и рафинате, выделенных из нефти (табл. 2). После УЗО нефти сумма кислот возрастает до 0.17 мг КОН/г, а в охлаждаемом образце эта величина остается прежней.

Общее содержание сильных и слабых кислот во всех осадках больше, чем в рафинатах. Содержание слабых кислот в осадках и рафинатах образцов ВПН и ВПН+УЗО больше, чем сильных. В осадке образца ВПН+УЗО<sub>охл</sub>, напротив, выше содержание сильных кислот, а сумма слабых и сильных кислот ниже, чем в осадках образцов ВПН и ВПН+УЗО.

**Таблица 2.** Содержание кислотных компонентов в осадках и рафинатах ВПН

Образец	Содержание COOH-групп, мг КОН/г								
	осадки			рафинаты			осадки+рафинаты		
	$C_{\text{сил}}$	$C_{\text{сл}}$	$C_{\Sigma\text{COOH}}$	$C_{\text{сил}}$	$C_{\text{сл}}$	$C_{\Sigma\text{COOH}}$	$C_{\text{сил}}$	$C_{\text{сл}}$	$C_{\Sigma\text{COOH}}$
ВПН	0.04	0.07	0.11	0.01	0.02	0.03	0.05	0.09	0.14
ВПН + УЗО	0.04	0.10	0.14	0.01	0.02	0.03	0.05	0.12	0.17
ВПН + УЗО <sub>охл</sub>	0.06	0.04	0.10	0.01	0.03	0.04	0.07	0.08	0.14

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После ультразвуковой обработки высокопарафинистой малосмолистой нефти наблюдается улучшение вязкостно-температурных параметров. Ультразвуковая обработка при охлаждении ВПН приводит к увеличению вязкости, энергии разрушения дисперсной системы, температур застывания и золь-гель перехода, массы осадка. Нивелирование тепловой составляющей в процессе ультразвуковой обработки снижает агрегативную и седиментационную устойчивость исследуемой нефти.

После УЗО в ВПН и в осадке образца ВПН+УЗО оттитровано большее количество слабых и суммарных кислот, так как в исходной нефти часть кислот может находиться в связанном состоянии.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН Института химии нефти СО РАН при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РФ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ramirez-Corredores M.* The Science and Technology of Unconventional Oils. Acad. Press, 2017. 412 p.
- Hart A.* // J. Petrol. Exploration and Production Technol. 2013. V. 4. № 3. P. 327.
- Santos R.G., Loh W., Bannwart A.C., Trevisan O.V.* // Brazil. J. Chem. Engng. 2014. V. 31. № 3. P. 571. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140313s00001853>
- Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Юдина Н.В.* // Химия и технология топлив и масел. 2011. № 5. С. 21. [Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2011, vol. 47, no. 5, p. 358].
- Мусина Н.С., Марютина Т.А.* // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 1. С. 29. [Journal of Analytical Chemistry, 2016, vol. 71, no. 1, p. 27].
- Ганиева Т.Ф., Фахрутдинов Р.З.* // Вестн. Каз. техн. ун-та. 2015. Т. 18. № 1. С. 211.
- Mullakaev M.S., Abramov V.O., Abramova A.V.* // J. Petrol. Sci. Engng. 2017. V. 159. С. 1. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.019>
- Litvinets I.V., Prozorova I.V., Yudina N.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.* // J. Petrol. Sci. Engng. 2016. V. 146. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.04.026>
- Волкова Г.И., Шелест Н.Н., Прозорова И.В., Юдина Н.В.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. № 1. С. 17.
- Avvaru B., Venkateswaran N., Uppara P., Iyengar S., Katti S.* // Ultrason. Sonochem. 2018. V. 42. P. 493. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.010>
- Huang X., Zhou C., Suo Q., Wang S.* // Ultrason. Sonochem. 2018. V. 41. P. 661. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.021>
- Volkova G.I., Morozova A.V.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1611. P. 012018. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1611/1/012018>
- Марьянов Б. М.* Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2001. 158 с.

УДК 665.642:547.9

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

© 2023 г. Г. С. Певнева<sup>1,\*</sup>, Н. Г. Воронцовская<sup>1,\*\*</sup>, М. А. Копытов<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФБГУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru,

\*\*e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru,

\*\*\*e-mail: kma@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 21.10.2022 г.

После доработки 18.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Изучена термическая стабильность смол и асфальтенов нафтеновой и метановой тяжелых нефтей методом термогравиметрии. На основе данных физико-химических методов анализа показано, что смолы и асфальтены исследованных нефтей имеют значительные различия по молекулярной массе, элементному составу и распределению атомов углерода в структурных фрагментах. Термогравиметрический анализ проводили при нагреве образцов от 25 до 650°C со скоростью 10°C/мин в среде аргона. Показано, что максимальная скорость потери веса смол и асфальтенов нафтеновой нефти происходит при более низких температурах по сравнению с аналогичными компонентами метановой нефти. Термостабильность смол и асфальтенов зависит от состава и структурной организации этих компонентов, что обусловлено их формированием из нефтяных дисперсных систем различных химических типов. Установлено, что термостабильность смол и асфальтенов метановой нефти выше, чем термостабильность аналогичных компонентов нафтеновой нефти.

Ключевые слова: *термическая стабильность, термогравиметрия, тяжелые нефти, асфальтены, смолы*

DOI: 10.31857/S0023117723020111, EDN: BPOFJR

### ВВЕДЕНИЕ

Оценка термической устойчивости нефтяных соединений позволяет судить о возможности их участия в химических реакциях при повышенной температуре. Тип реакций, их скорость и глубина превращений зависят от термодинамической стабильности нефтяных компонентов. Для изучения термического поведения нефтяных компонентов широко используются методы термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [1, 2]. Метод термогравиметрии позволяет фиксировать изменение энтальпии в процессе нагрева образца, которое может свидетельствовать о фазовых переходах, влиянии растворителей, протекании химических реакций и термодеструкции [3, 4]. В работе [2] по исследованию термодеструктивного поведения нефтяных объектов методом ДСК авторы сравнивали термическую устойчивость фракций насыщенных и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов. Диапазон температурных интервалов эндо- и экзотермических эффектов меняется в зависимости от состава каждой фракции [3]. В работе [5] показано, что используя дан-

ные о термической устойчивости сероорганических соединений, возможно оценить функциональный тип и количество серосодержащих структурных фрагментов молекул смол и асфальтенов нефти. Наличие слабой связи углерод–сера в мостиковых алифатических группах молекул асфальтенов и смол способствует снижению их термической стабильности.

Таким образом, термическая стабильность смол и асфальтенов наравне с данными по составу и структурным особенностям является их важной характеристикой [6]. В связи с этим целью работы было изучение термической стабильности смол и асфальтенов тяжелых нефтей нафтенового и метанового типов методом термогравиметрии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были смолы и асфальтены нефтей Усинского (Республика Коми) и Зюзеевского месторождений (Татарстан). Эти нефти тяжелые, высокосернистые, высокосмолистые, содержащие значительное количество асфальтенов (табл. 1). По химической природе

**Таблица 1.** Характеристика объектов исследования

Показатель	Значение	
	нафтеновая нефть	метановая нефть
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	967	940
С, мас. %	84.94	81.67
Н, мас. %	11.98	12.38
S <sub>общ.</sub> , мас. %	1.98	4.50
N, мас. %	0.63	0.79
Смолы, мас. %	18.0	28.1
Асфальтены, мас. %	8.1	12.2
Масла, мас. %	73.9	59.7

усинская нефть (УН) является нафтеновой, зюзеевская (ЗН) – метановой (парафинистой) [7]. Метановая зюзеевская нефть содержит больше и смол, и асфальтенов. Содержание гетероэлементов – серы, азота и кислорода – в этой нефти выше по сравнению с нафтеновой усинской.

Для выделения асфальтенов пробу нефти разбавляли 40-кратным избытком *n*-гексана. Гексановый раствор выдерживали в темном месте в течение суток. Выпавший осадок асфальтенов отфильтровывали, помещали в бумажный патрон. В аппарате Сокслета патрон с асфальтенами промывали горячим гексаном для удаления соосажденных масел и смол. Затем асфальтены с патрона экстрагировали хлороформом. Далее хлороформ удаляли, полученные асфальтены доводили до постоянного веса высушиванием. Полученные после деасфальтенизации мальтены наносили на силикагель АСК, который загружали в аппарат Сокслета. Сначала *n*-гексаном экстрагировали масла (концентрат насыщенных и ароматических УВ), а затем смесью бензола и этанола (1 : 1) – смолы. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, высушивания и доведения до постоянного веса определяли, соответственно, содержание масел и смол. Масла разделяли методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле на фракции насыщенных и ароматических УВ. Разделение масел контролировали методами УФ-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Термогравиметрический анализ образцов выполнялся на дериватографе “Q – 1000”. Навеску образца брали в количестве 100 мг, испытания проводили в инертной атмосфере (аргон, скорость подачи которого составляла 50 мл/мин) со скоростью нагрева печи 10°С/мин от 25 до 650°С.

Для характеристики смол и асфальтенов рассчитывали средние структурные параметры по эмпирическим формулам на основе <sup>1</sup>H-ЯМР-данных, элементного анализа и значений молекуляр-

ной массы [8]. Спектры <sup>1</sup>H-ЯМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра *AVANCE-AV-300* (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). Средние молекулярные массы асфальтенов измеряли криоскопией в нафталине. Элементный состав асфальтенов определяли на *CHNS*-анализаторе *Vario EL Cube* методом прямого сжигания при температуре 1200°С с последующим разделением газов и продуктов сгорания в трех адсорбционных колонках (газ-носитель – гелий) и идентификацией с помощью детектора по теплопроводности.

ИК-спектры смол и асфальтенов регистрировали в области 4000–400 см<sup>-1</sup> на *FT-IR*-спектрометре “*NICOLET 5700*”. Для оценки структурных особенностей смол и асфальтенов нефтей разной химической природы использовали спектральные коэффициенты. Для расчета спектральных коэффициентов определены оптические плотности в максимумах полос поглощения: 720, 1380 и 1460 см<sup>-1</sup> – колебания связи С–Н метильных и метиленовых групп; 1710 см<sup>-1</sup> – колебания связи С=О карбонильной группы; 1600 см<sup>-1</sup> – колебания связи С=C – ароматических фрагментов; 1030 см<sup>-1</sup> – колебания связи S=O сульфоксидов. По соотношениям оптических плотностей в максимумах этих полос рассчитаны спектральные коэффициенты: ароматичности  $D_{1600}/D_{1460}$ , окисленности  $D_{1710}/D_{1460}$ , разветвленности  $D_{1380}/D_{1460}$ , парафинистости  $(D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$  и условного содержания сульфоксидов  $D_{1030}/D_{1460}$  [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Смолы.** На основе <sup>1</sup>H-ЯМР-данных, элементного анализа и значений молекулярной массы проведен структурно-групповой анализ СГА молекул смол – рассчитаны их средние структурные параметры. По данным СГА, молекулярная масса смол нафтеновой УН ниже, чем у смол ЗН (табл. 2). Средние молекулы смол каждой из нефтей состоят из 2 структурных блоков, имеют близкие значения отношений Н/С, их полициклические ядра в среднем состоят из 4 ароматических колец. Содержание же нафтеновых колец в смолах метановой нефти выше и составляет 6, против 5 в смолах УН. Атомы углерода по фрагментам средних молекул смол УН распределены практически равномерно: относительное содержание атомов углерода в ароматических кольцах ( $f_a$ ) составляет 31.8%, в нафтеновых ( $f_n$ ) – 34.8%, на долю алифатического углерода ( $f_n$ ) приходится 33.4%. В смолах ЗН атомы углерода преимущественно расположены в алифатических фрагментах и их доля составляет 45.9%. Количество N в смолах нафтеновой и метановой нефтей сопоставимо. Наибольшее содержание S, превышающее 7.2%, характерно для

Таблица 2. Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов

Параметр	Нафтеновая УН		Метановая ЗН	
	смолы	асфальтены	смолы	асфальтены
Молекулярная масса, а.е.м.	812	1400	827	1800
Содержание, мас. %				
С	81.2	79.0	79.7	81.0
Н	9.3	7.8	9.1	8.4
N	1.1	1.1	1.2	1.6
S	2.9	4.0	7.2	7.7
O	5.5	8.1	2.8	1.3
Число атомов в средней молекуле				
С	54.9	92.5	54.9	124.4
Н	75.1	109.1	74.7	154.2
N	0.6	1.1	0.7	2.1
S	0.7	1.7	1.9	4.4
O	2.8	7.1	1.5	1.5
H/C	1.37	1.18	1.37	1.25
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле				
C <sub>ар</sub>	17.5	42.2	15.9	51.1
C <sub>н</sub>	19.1	20.5	25.2	38.0
C <sub>п</sub>	18.4	29.8	13.8	35.3
Количество колец				
K <sub>о</sub>	8.9	15.8	10.2	22.7
K <sub>а</sub>	4.2	10.6	4.0	13.2
K <sub>нас</sub>	4.7	5.2	6.2	9.5
Распределение атомов С, %				
f <sub>а</sub>	31.7	45.7	29.0	41.1
f <sub>н</sub>	34.8	22.2	45.9	30.6
f <sub>п</sub>	33.5	32.1	25.1	28.3
m <sub>а</sub>	1.8	3.1	1.8	3.7

*Примечание.* Параметр C<sub>ар</sub> – углерод ароматический; C<sub>н</sub> – углерод в нафтеновых кольцах; C<sub>п</sub> – углерод в алифатических цепях; K<sub>о</sub> – общее количество колец; K<sub>ар</sub> – количество ароматических колец; K<sub>н</sub> – количество нафтеновых колец; f<sub>а</sub>, f<sub>н</sub>, f<sub>п</sub> – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых парафиновых фрагментах; m<sub>а</sub> – число блоков в молекуле.

смола ЗН, тогда как для смол УН это значение составляет 2.9 мас. %.

Применение метода ИК-спектроскопии для изучения структурных характеристик смолисто-асфальтеновых компонентов позволяет оценить в них условное содержание ароматических, парафиновых структур, карбонильных групп, сернистых соединений [9]. На рис. 1 приведены ИК-спектры смол, а в табл. 3 – спектральные коэффициенты, рассчитанные по соотношениям оптических плотностей в максимумах характеристичных полос поглощения. Смолы метановой ЗН характеризуются повышенным содержанием па-

рафиновых фрагментов и метильных групп (коэффициент разветвленности). Смолы нафтеновой УН имеют более интенсивные полосы поглощения ароматических фрагментов при 1602 см<sup>-1</sup> и “ароматического триплета” (870, 814, 747 см<sup>-1</sup>) (рис. 1) и, как следствие, более высокую степень конденсированности ароматических структур по сравнению со смолами ЗН. Наличие характеристичной полосы поглощения в ИК-спектрах смол обеих нефтей в области 1710–1700 см<sup>-1</sup> объясняется валентными колебаниями карбонильной (C=O)-группы. Полоса поглощения, расположенная в области 1019 см<sup>-1</sup>, и слабые полосы в об-

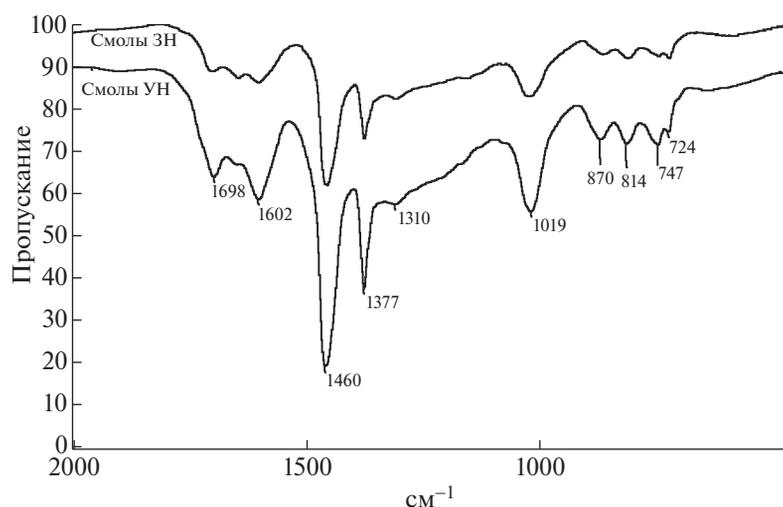


Рис. 1. ИК-спектры смол: 1 – нафтеновой УН, 2 – метановой ЗН.

ласти 1260–1060  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связи С–О в спиртах, сложных эфирах.

Таким образом, на основании сравнительного анализа структурно-групповых параметров установлено, что в смолах метановой нефти атомы углерода расположены преимущественно в алифатических фрагментах, содержится больше нафтеновых циклов и атомов серы. В средних молекулах смол нафтеновой УН атомы углерода по фрагментам распределены практически равномерно. Данные ИК-спектроскопии коррелируют с данными СГА.

На рис. 2 приведены термограммы смол нафтеновой и метановой нефтей. На рис. 3 представлены производные масс для смол и асфальтенов. По данным ТГА смол потери массы образцов происходят в несколько этапов (рис. 2, 3). В диапазоне от 150 до 350 $^{\circ}\text{C}$  для смол нафтеновой нефти начинается плавная потеря массы, скорее всего на первом этапе деструкции подвергаются алкильные заместители, связанные с нафтено-

ароматическим ядром через сульфидные мостики. Наиболее заметно потеря массы образца смол метановой нефти начинается при температуре выше 260 $^{\circ}\text{C}$ . В интервале температур 350–500 $^{\circ}\text{C}$  для смол метановой и нафтеновой нефти происходит потеря около 80 мас. %, как правило, в данном интервале протекают реакции разрыва связей С–С. При этом смолы принимают участие, как в реакциях деструкции, так и конденсации, приводящих к образованию более крупных молекул (асфальтенов) и кокса [10]. Наибольшая скорость потери массы образцов смол наблюдается в области от 400 до 500 $^{\circ}\text{C}$ . В области выше 500 $^{\circ}\text{C}$  потеря массы образцов замедляется и начинают преобладать реакции дегидрирования, приводящие к увеличению степени конденсированности ароматических структур. Значения температур, при которых наблюдается максимальная скорость потери массы смол УН, составляет 470 $^{\circ}\text{C}$ , а для смол ЗН она выше и равна 477 $^{\circ}\text{C}$  (табл. 4). В процессе ТГА смол УН при нагреве до 650 $^{\circ}\text{C}$

Таблица 3. Спектральные коэффициенты смол и асфальтенов

Отнесение	Спектральный коэффициент	Нафтеновая УН		Метановая ЗН	
		смолы	асфальтены	смолы	асфальтены
Условное содержание парафиновых структур (НОП при 725 $\text{см}^{-1}$ )	$D_{725}/D_{1460}$	0.14	0.18	0.17	0.25
Коэф-нт разветвленности – условное содержание СНЗ-групп	$D_{1378}/D_{1460}$	0.60	0.74	0.65	0.78
Условное содержание конденсированной ароматики	$D_{750}/D_{720}$	1.21	1.35	0.93	1.07
Условное содержание ароматических структур	$D_{1605}/D_{1460}$	0.30	0.53	0.31	0.44
Условное содержание карбонильных С=О	$D_{1705}/D_{1460}$	0.24	0.19	0.25	н.о.
Условное содержание сернистых соединений S=O	$D_{1030}/D_{1460}$	н.о.	0.34	н.о.	0.33

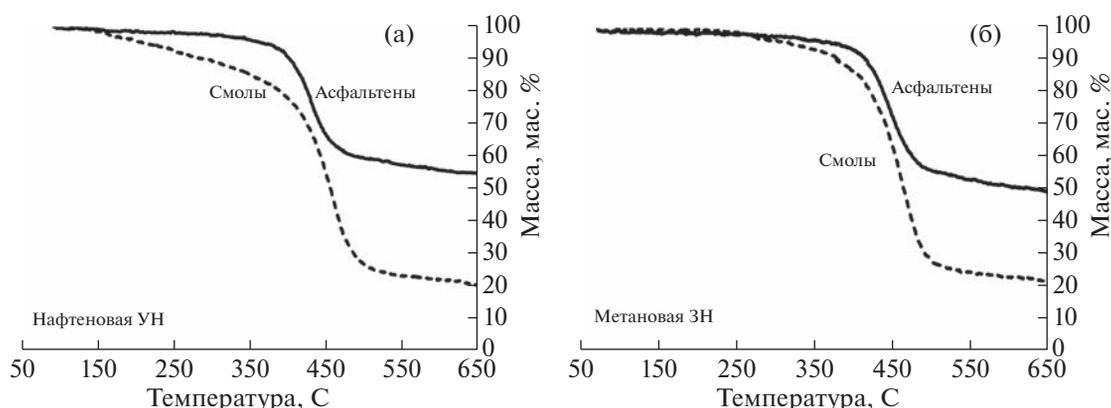


Рис. 2. Термограммы смол и асфальтенов нафтенной (а) и метановой (б) нефтей.

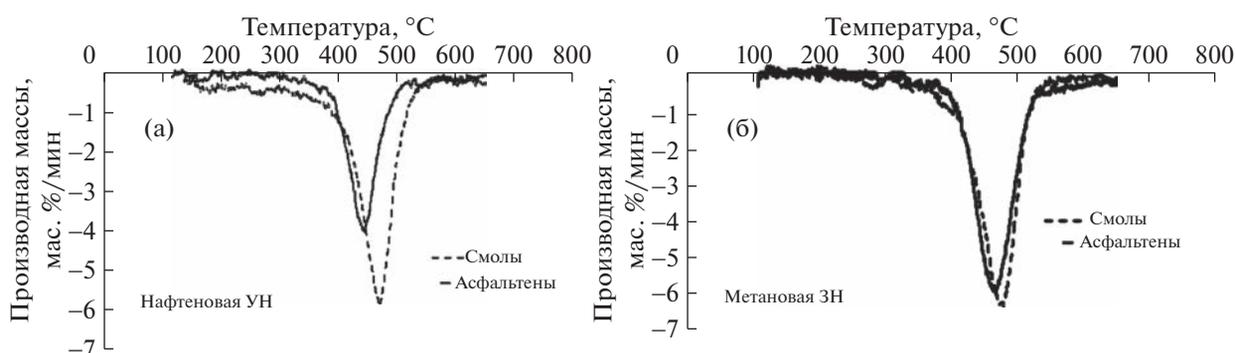


Рис. 3. Производные масс для смол и асфальтенов нафтенной (а) и метановой (б) нефтей.

остается до 20.8% коксового остатка, для смол ЗН – 22.1 мас. %.

Таким образом, показано, что максимальная скорость потери массы смол метановой нефти происходит при более высоких температурах и, следовательно, их термостабильность выше, чем смол нафтенной нефти. Однако в смолах метановой ЗН содержание серы более высокое, чем в смолах нафтенной нефти. Из литературы известно, что наличие слабой связи углерод–сера в мостиковых алифатических группах молекул смол

способствует снижению их термической стабильности. Вероятно, что в смолах ЗН атомы серы располагаются не только в сульфидных мостиках, но и значительная их часть входит в циклические структуры, которые обладают более высокой термической стабильностью [5].

Асфальтены нафтенной нефти имеют молекулярную массу 1400 а.е.м., состоят в среднем из трех структурных блоков (табл. 2). Молекулы асфальтенов метановой ЗН крупнее. Их молекулярная масса равна 1800 а.е.м. Они состоят из 4 струк-

Таблица 4. Параметры термического анализа смол и асфальтенов

Объект исследования	Интервал максимальной скорости потери массы образцов, °С	$T_{\max}$ потери массы, °С	Выход кокса, мас. %
Нафтенная усинская нефть			
Смолы	388–537	470	20.8
Асфальтены	380–519	446	54.9
Метановая зюзеевская нефть			
Смолы	380–533	477	22.1
Асфальтены	380–535	471	49.4

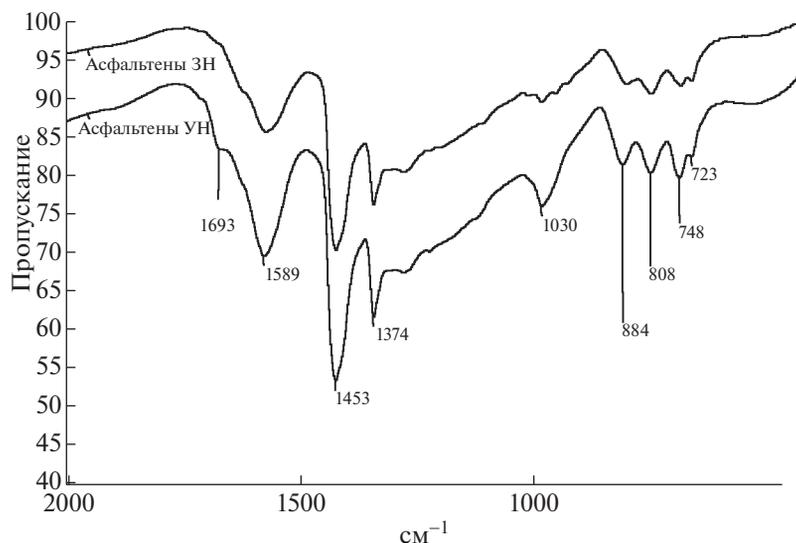


Рис. 4. ИК-спектры асфальтенов: 1 – нафтеновой УН, 2 – метановой ЗН.

турных блоков, в каждом из которых содержится 13 ароматических и 9 нафтеновых колец, имеющих в своем окружении 14 атомов углерода в алкильных мостиках и алифатических заместителях. Средняя молекула асфальтенов нафтеновой УН представляет собой полициклоароматическое ядро, содержащее 11 ароматических и 5 нафтеновых колец, а также алифатическое окружение из 30 атомов углерода. В асфальтенах обеих нефтей атомы углерода преимущественно расположены в ароматических фрагментах, причем в асфальтенах УН их доля выше. По данным элементного состава значение отношений Н/С в асфальтенах УН равно 1.19, а в асфальтенах ЗН – 1.25. В асфальтенах метановой ЗН содержание гетероатомов – серы и азота выше, чем в асфальтенах УН.

По данным ИК-спектроскопии, для средних молекул асфальтенов метановой ЗН характерно повышенное содержание парафиновых фрагментов и метильных групп (коэффициент разветвленности), а для асфальтенов нафтеновой УН – повышенное содержание ароматических структур и степень их конденсированности (рис. 4, табл. 3). Содержание сульфоксидных групп в асфальтенах обеих нефтей близкое, хотя по элементному составу в асфальтенах ЗН содержание серы значительно выше. Вероятно, значительная часть атомов серы в асфальтенах ЗН встроена в полиароматическое ядро в виде бензо- и дибензотиофеновых структур. Интенсивность полосы поглощения в области  $1700\text{--}1710\text{ см}^{-1}$ , относящейся к кислородсодержащим соединениям, в ИК-спектрах асфальтенов ЗН очень низкая, что не позволило рассчитать коэффициент  $D_{1705}/D_{1460}$  для оценки содержания карбонильных групп  $\text{C}=\text{O}$ .

Таким образом, показано, что асфальтены метановой ЗН крупнее, содержат больше атомов серы и азота, большее количество нафтеновых и ароматических циклов по сравнению с асфальтенами нафтеновой УН. Данные ИК-спектроскопии коррелируют с данными СГА.

Асфальтены представляют собой полициклоароматическое ядро, содержащее ароматические и нафтеновые циклы, периферические алифатические заместители с гетероэлементами. В процессе ТГА асфальтенов при нагреве до  $350^\circ\text{C}$  потеря их массы составляет менее 10 мас. % (рис. 2, 3). Наибольшая потеря массы образцов асфальтенов наблюдается в интервале от  $450$  до  $500^\circ\text{C}$ . При этих температурах преобладают процессы деградации асфальтенов за счет разрушения  $\text{C}\text{--}\text{C}$  связей алкильных заместителей и нафтеновых циклов полициклоароматического ядра [10]. В области выше  $500^\circ\text{C}$  потери массы образцов асфальтенов заметно снижаются и начинают преобладать реакции конденсации с образованием коксового остатка. Максимальная скорость потери веса асфальтенов нафтеновой УН происходит при температуре  $446^\circ\text{C}$ , а асфальтенов метановой ЗН – при  $471^\circ\text{C}$  (табл. 4). Выход коксового остатка при ТГА асфальтенов УН составляет 54.9 и 49.4% – для асфальтенов ЗН.

Таким образом, максимальная скорость потери веса асфальтенов метановой нефти происходит при более высоких температурах и, следовательно, их термостабильность выше, чем смол нафтеновой нефти. В асфальтенах метановой ЗН содержится больше серы, чем в асфальтенах нафтеновой нефти. Вероятно, что и в асфальтенах, и в смолах ЗН атомы серы располагаются не толь-

ко в сульфидных мостиках, но и в циклических структурах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом термогравиметрии изучена термическая стабильность смол и асфальтенов нафтеновой и метановой тяжелых нефтей. На основе  $^1\text{H}$ -ЯМР данных, элементного анализа и значений молекулярной массы рассчитаны средние структурные параметры смол и асфальтенов. Показано, что смолы и асфальтены исследованных нефтей имеют значительные различия по молекулярной массе, элементному составу и распределению атомов углерода в структурных фрагментах. По данным ИК-спектроскопии, установлено, что средние молекулы смол и асфальтенов метановой ЗН содержат больше парафиновых фрагментов и метильных групп (коэффициент разветвленности), а смолы и асфальтены нафтеновой УН являются более ароматическими с большей степенью конденсированности.

Выявленные особенности состава и структурной организации смол и асфальтенов нафтеновой и метановой нефтей обусловлены их формированием из нефтяных дисперсных систем различных химических типов. Это находит отражение и в различном поведении смолисто-асфальтеновых компонентов при термическом воздействии. Показано, что термостабильность смол и асфальтенов метановой нефти выше, чем термостабильность аналогичных компонентов нафтеновой нефти, о чем свидетельствуют различия по температурам максимальной скорости потери массы как смол, так и асфальтенов исследованных нефтей. Кроме того, при нагревании смол нафтеновой нефти кокса образуется меньше, чем для метановой нефти. Тогда как выход кокса при нагревании асфальтенов нафтеновой нефти выше, чем асфальтенов метановой нефти.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trejo F., Rana M.S., Ancheyta J. // *Catalysis Today*. 2010. V. 150. P. 272. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.091>
2. Varfolomeev M.A., Galukhin A., Nurgaliev D.K., Kok M.V. // *Fuel*. 2016. № 186. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.042>
3. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г. // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 2. С. 172. [Korneev D.S., Pevneva G. S., Voronetskaya N.G. // *Petroleum Chemistry*. 2021. vol. 61. No. 2. P. 152. <https://doi.org/10.1134/S0965544121020158> <https://doi.org/10.31857/S0028242121020052>
4. Alcazar-Vara L.A., Buenrostro-Gonzalez E. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012. V. 107. № 3. P. 1321. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1592-8>
5. Поконова Ю.В. *Химия высокомолекулярных соединений нефти*. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. 172 с.
6. Junhui Hao, Yuanjun Che, Yuanyu Tian, Dawei Li, Jinhong Zhang, and Yingyun Qiao // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 1295. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02598>
7. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Копытов М.А. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022. Т. 30. № 4 С. 406. [Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Kopytov M.A. // *Chemistry for Sustainable Development*. 2022. vol. 30. P. 395. <https://doi.org/10.15372/CSD2022396> <https://doi.org/10.15372/KhUR2022396>
8. Patrakov Yu.F., Kamyanov V.F., Fedyaeva O.N. // *Fuel*. 2005. V. 84. № 2–3. С. 189. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.021>
9. Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. // *Вестн. Башкир. ун-та*. 2008. Т. 13. № 4. С. 869.
10. Alvarez E., Marroquín G., Trejo F., Centeno G., Ancheyta J., Díaz J.A.I. // *Fuel*. 2011. V. 90. P. 3602. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.046>

УДК 665.642.2, 665.642.3

## ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРОЦЕССЕ ИНИЦИИРОВАННОГО КРЕКИНГА

© 2023 г. Н. Н. Свириденко<sup>1,\*</sup>, Г. С. Певнева<sup>1,\*\*</sup>, Н. Г. Воронецкая<sup>1,\*\*\*</sup>, И. С. Король<sup>2,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, 634055 Томск, Россия

\*e-mail: nikita26sviridenko@gmail.com

\*\*e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

\*\*\*e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru

\*\*\*\*e-mail: korolis@ipgg.sbras.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 11.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Изучено влияние бутилбромида на термические превращения тяжелой нефти Кармальского месторождения (Республика Татарстан) в присутствии иницирующей добавки – *n*-бутилбромида. Показано, что добавка бутилбромида увеличивает выход бензиновых и дизельных фракций за счет деструкции высокомолекулярных компонентов. Установлено, что почти весь бром из бутилбромида при крекинге тяжелой нефти попадает в продукты уплотнения, а бутильный радикал – в состав газообразных продуктов. Отмечено, что в присутствии бутилбромида меняется направленность термических превращений углеводородов. Существенно возрастает количество низкомолекулярных алканов и изопреноидов, уменьшается содержание циклогексанов и циклопентанов, происходит полная деструкция три-, тетра- и пентациклических насыщенных углеводородов по сравнению с исходной нефтью.

Ключевые слова: *тяжелая нефть, смолы, асфальтены, иницирующая добавка, бутилбромид, углеводороды, превращения, крекинг*

DOI: 10.31857/S0023117723020147, EDN: CBKSKB

### ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые нефти содержат высокие количества нежелательных компонентов: асфальтенов, серы, азота и металлов [1], которые при первичной переработке сырья концентрируются в нефтяных остатках [2] и усложняют их дальнейшее использование ввиду образования продуктов уплотнения, необходимости использования жестких условий проведения процессов переработки, дезактивации катализаторов [3] и т.д.

Одним из способов, позволяющих достичь более глубокой трансформации смол и асфальтенов в низкомолекулярные компоненты, снизив тем самым эти нежелательные последствия, является иницированный крекинг в присутствии органических веществ (инициаторов) [4, 5]. Кроме того, иницированный крекинг проводится в присутствии доноров водорода, в качестве которых используют нафтоароматические соединения, такие как тетралин и т.д. [6].

Ранее было показано [7], что добавка *n*-бутилбромида в количестве 0.71% способствует увеличению выхода низкомолекулярных углеводоро-

дов за счет глубокой деструкции смол в процессе крекинга деасфальтизированной нефти Усинского месторождения, поэтому целью данной работы было изучение превращения компонентов тяжелой нефти в процессе крекинга в зависимости от количества иницирующей добавки *n*-бутилбромида.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была взята тяжелая кармальская нефть (республика Татарстан), основные физико-химические характеристики которой представлены в табл. 1. Сырье характеризуется высоким содержанием серы ( $S_o = 37000 \text{ ppm}$ ) и смолисто-асфальтеновых веществ (более 30 мас. %), и низким выходом дистиллятных фракций, выкипающих до 360°C (41.3 мас. %).

Крекинг тяжелой нефти проводили в стационарном режиме в автоклава объемом 12 см<sup>3</sup>. Масса нефти, загружаемой в реактор, составляла 7 г. Процесс проводили при 450°C в течение 100 мин. Данные условия являются оптимальны-

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики тяжелой нефти

Показатель	Нефть
Атомное отношение Н/С	1.71
Массовая доля S, ppm	37000
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	955.9
Кинематическая вязкость, сСт	1609.0
Фракционный состав, мас. %	
НК-200°C	6.7
200–360°C	34.6
>360°C	58.7
Вещественный состав, мас. %	
Масла	70.3
Смолы	24.5
Асфальтены	5.2

ми. Количество иницирующей добавки – бутилбромид ( $C_4H_9Br$ ) линейного строения, составляло от 0.29 до 1.43 мас. %. При выборе количества добавки руководствовались ранее полученными экспериментальными данными [7], а также предполагали, что вследствие высокой реакционной способности бутилбромида его количество в реакционной среде, превышающее 1.5 мас. %, может привести к нежелательным последствиям. Для подтверждения негативного влияния добавки в количествах выше 1.5 мас. %, был проведен крекинг с добавкой 7.14 мас. %  $C_4H_9Br$ .

Выход газообразных продуктов, образующихся при термической обработке, определяли по потере массы реактора с образцом после их удаления из реактора. Жидкие продукты удаляли декантацией. Для полного их удаления реактор промывали несколькими порциями хлороформа. Затем декантированную жидкость и хлороформные экстракты объединяли, растворитель упаривали под вакуумом, жидкие продукты высушивали, взвешивали и определяли их выход. За массу твердых продуктов уплотнения (“кокса”) принималась разница между массой реактора до эксперимента и после полного удаления жидких продуктов.

Содержание асфальтенов определяли, разбавляя пробу образца *n*-гексаном в объемном соотношении 1 : 40, выдерживая раствор в течение суток, отфильтровывая выпавший осадок. Полученный осадок помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета промывали *n*-гексаном от масел (углеводородов) и смол, затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, далее отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянного веса. Гексановый раствор присоединяли к

деасфальтенизированному образцу, отгоняли растворитель и выделенные мальтены наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1 : 20), загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном и смолы – смесью этанола и бензола (1:1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, высушивания и доведения до постоянного веса определяли соответственно содержание масел и смол.

Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли на хроматографе “Кристалл-2000М” с пламенно-ионизационным детектором, используя кварцевую капиллярную колонку CR-5 длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм, газ-носитель – гелий. Условия хроматографирования: линейное повышение температуры от 40 до 290°C, скорость нагрева термостата колонки – 15°C/мин. Идентификацию УВ для разделения отрезков хроматограмм на бензиновую (НК – 200°C) и дизельную (200–360°C) фракции проводили по временам удерживания *n*-алканов с использованием калибровочной смеси  $C_8-C_{40}$  SIGMA Aldrich.

Определение углеводородного состава газообразных продуктов крекинга нефти проводили с помощью газохроматографического метода на хроматографе “Кристалл-5000” согласно ГОСТ 31371.3-2008. Детектирование водорода, кислорода и азота проводилось на колонке, наполненной молекулярными ситами NaX (фракция 80–100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (аргон) – 30 мл/мин. Разделение углеводородов  $C_1-C_6$  проведено на колонке, наполненной полимерным сорбентом Porapak R (фракция 80–100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (гелий) составляла 30 мл/мин.

Хромато-масс-спектральный анализ (ГХ/МС) состава масел проведен на квадрупольной системе Shimadzu GCMS-QP5050A с компьютерной системой регистрации и обработки информации. Для разделения компонентов использована капиллярная кварцевая колонка CR5-MS длиной 30 м, с внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной нанесенного слоя 5% фенил – 95% диметилполисилоксана – 0.25  $\mu$ m. Газ-носитель – гелий. Деление потока 1:12. Анализ проводили в режиме работы детектора Scan (полное сканирование ионов в диапазоне масс от 50 до 800 а.е.м.) при программировании температуры, начиная с 80 до 290°C со скоростью нагрева 2°C/мин. Конечную температуру поддерживали постоянной в течение 25 мин. Ионизирующее напряжение – 70 eV, температура инжектора и интерфейса 290°C. Сбор и обработка данных проводились с помощью про-

**Таблица 2.** Материальный баланс и состав жидких продуктов крекинга тяжелой нефти

Содержание, мас. %	Исходная нефть	Крекинг без добавки	Количество добавки бутилбромида, мас. %			
			0.29	0.71	1.43	7.14
“Кокс”	–	2.0	2.7	3.2	3.8	13.3
Газ	–	1.8	3.8	4.1	5.9	11.5
ЖП	100	96.2	93.5	92.7	91.0	75.2
М	70.3	72.9	77.9	80.6	80.5	67.9
С	24.5	17.9	12.8	9.6	7.9	6.4
А	5.2	5.4	2.8	2.5	2.6	0.9
Фракционный состав, мас. %						
НК-200 °С	6.7	12.7	16.3	25.6	21.5	н/о
200–360 °С	34.6	39.4	42.9	45.6	39.9	н/о
>360 °С	58.7	44.1	34.3	21.6	29.6	н/о

Примечание. ЖП – жидкие продукты; М – масла; С – смолы; А – асфальтены.

граммы *GCMSsolution*. Идентификацию соединений осуществляли путем сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами, имеющимися в библиотеках *NIST*. Относительное содержание идентифицированных соединений рассчитывалось как отношение площади пика компонента на масс-фрагментограмме к сумме площадей пиков на масс-фрагментограммах всех идентифицированных соединений.

Определение содержания серы в жидких образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах “*Спектроскан S*” (ГОСТ Р 51947-2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0.002 до 5%.

Определение содержания серы и брома в продуктах уплотнения проводили с помощью волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра последовательного анализа *ARL Perform'X 4200* (*Thermo Fisher Scientific*), расчет и обработку результатов проводили с помощью программы *OxSas* методом *UniQuant*.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав жидких продуктов крекинга тяжелой нефти представлен в табл. 2. Установлено, что крекинг нефти без добавки способствует образованию дополнительных количеств масел за счет деструкции смол, содержание которых снизилось на 6.6 мас. %. Добавка бутилбромида способствует ускорению реакций деструкции высокомолекулярных компонентов нефти, за счет чего линейно увеличивается выход газа и продуктов уплотнения. Увеличение количества добавки в ряду 0.29% → 0.71% → 1.43% → 7.14% позволяет снизить суммарное содержание смолисто-асфальтеновых компонентов с 29.7 до 7.3 мас. %, а

содержание масел увеличивается на 7–10 мас. % по сравнению с исходным сырьем (табл. 2). Исключение составляет эксперимент с добавкой 7.14% бутилбромида, в котором выход масел на 2.4 мас. % меньше, чем в исходной нефти.

Проведение крекинга нефти в присутствии добавки бутилбромида приводит к ускорению газо- и коксообразования (табл. 2). С увеличением количества внесенной добавки бутилбромида выход газов и продуктов уплотнения увеличивается ~ в 6.3 и 6.6 раза по сравнению с крекингом без добавки, что согласуется с результатами, представленными в работе [5]. При этом наибольший выход бензиновой (НК-200 °С) и дизельной (200–360 °С) фракций достигается при крекинге с 0.71 мас. % бутилбромида. Дальнейшее увеличение количества добавки приводит к снижению выхода светлых фракций. Фракционный состав жидких продуктов крекинга с добавкой 7.14%  $C_4H_9Br$  не определялся вследствие минимального выхода жидких продуктов (75.2 мас. %), что не удовлетворяет цели исследования – увеличению выхода светлых фракций (табл. 2). Таким образом, исходя из полученных данных (табл. 2), оптимальным количеством бутилбромида является 0.71 мас. %.

Значения атомного отношения Н/С отражают степень водородной ненасыщенности компонентов сырья. По данному отношению косвенно можно определить тип реакций, протекающих при крекинге нефти. Как видно из табл. 3, наблюдающаяся при добавлении  $C_4H_9Br$  трансформация смол и асфальтенов обусловлена реакциями дегидрирования и деалкилирования, что отражается на снижении Н/С в их молекулах. Атомное отношение Н/С в смолах снижается в ряду: исходные (1.29) ⇒ крекинг (1.19) ⇒ крекинг с добавкой 0.29 мас. % бутилбромида (1.15) ⇒ крекинг с

**Таблица 3.** Атомное отношение Н/С в смолах и асфальтенах, выделенных из исходной нефти и продуктов ее крекинга

Компонент	Исходная нефть	Крекинг без добавки	Количество добавки бутилбромид, мас. %		
			0.29	0.71	1.43
Смолы	1.29	1.19	1.15	1.12	1.20
Асфальтены	1.23	1.30	0.92	0.90	0.97

добавкой 0.71 бутилбромид (1.12). Для асфальтенов наибольшее значение Н/С имеют асфальтены крекинга без добавки, но также как и для смол этот параметр снижается при проведении крекинга в присутствии бутилбромида. Увеличение количества добавки до 1.43 мас. % приводит к увеличению соотношения Н/С в смолах и асфальтенах. Вероятно, это обусловлено тем, что при данном количестве добавки скорость образования смол и асфальтенов из углеводородов ускоряется.

Одной из негативных характеристик тяжелого углеводородного сырья является повышенное содержание в нем серы, поэтому при изучении процессов крекинга особое внимание уделяется не только выходу светлых фракций, но и анализу распределения серы в продуктах. Количество серы в жидких продуктах при крекинге нефти без добавки снижается с 37000 ppm в исходной нефти до 33400 ppm.

При увеличении количества добавки бутилбромида содержание серы в жидких продуктах линейно снижается с 27600 до 24000 ppm, тогда как в твердых продуктах оно увеличивается (рис. 2,а). В газообразных продуктах крекинга с добавкой количество сероводорода составляет 0.8–1.1 мас. %.

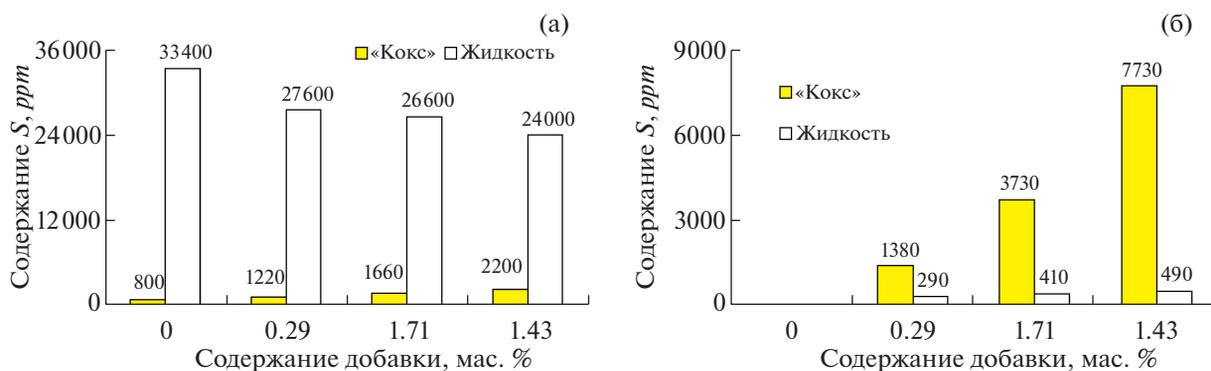
Закономерно возникает вопрос о распределении брома в продуктах крекинга. Согласно данным, представленным на рис. 2,б, бром распределяется следующим образом: большая его часть концентрируется в продуктах уплотнения, в со-

ставе жидких продуктов его содержание незначительно.

В составе газообразных продуктов крекинга нефти без и в присутствии бутилбромида преобладают  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  (рис. 3). Тот факт, что кармальная нефть является высокосернистой, обуславливает высокое содержание сероводорода в продуктах крекинга. Для газообразных продуктов крекинга с бутилбромидом характерно значительное количество в них бутана  $n-C_4H_{10}$  (рис. 3). Его содержание увеличивается в 11–33 раз с увеличением количества добавки бутилбромида. Данный факт объясняется тем, что во время крекинга происходит разрыв связи С–Вг в молекуле бутилбромида с образованием алкана. Бром концентрируется, в основном, в продуктах уплотнения (рис. 2,б).

Детальная информация о влиянии добавки бутилбромида на состав масел продуктов крекинга получена методом хромато-масс-спектрометрии. Изучен состав алифатических, нафтено- и алкилароматических углеводородов (УВ), а также серосодержащих соединений (СС) в продуктах термолитиза с оптимальным количеством бутилбромида (0.71 мас. %). В табл. 4 приведены характеристичные ионы изученных классов соединений и данные по их содержанию.

По данным хромато-масс-спектрометрии алканы исходной тяжелой нефти представлены преимущественно изопреноидными структурами (рис. 4,а) при практически полном отсутствии  $n$ -алканов. Процесс же крекинга приводит к об-

**Рис. 1.** Содержание в жидких и твердых (коксобразных) продуктах: серы (а); брома (б).

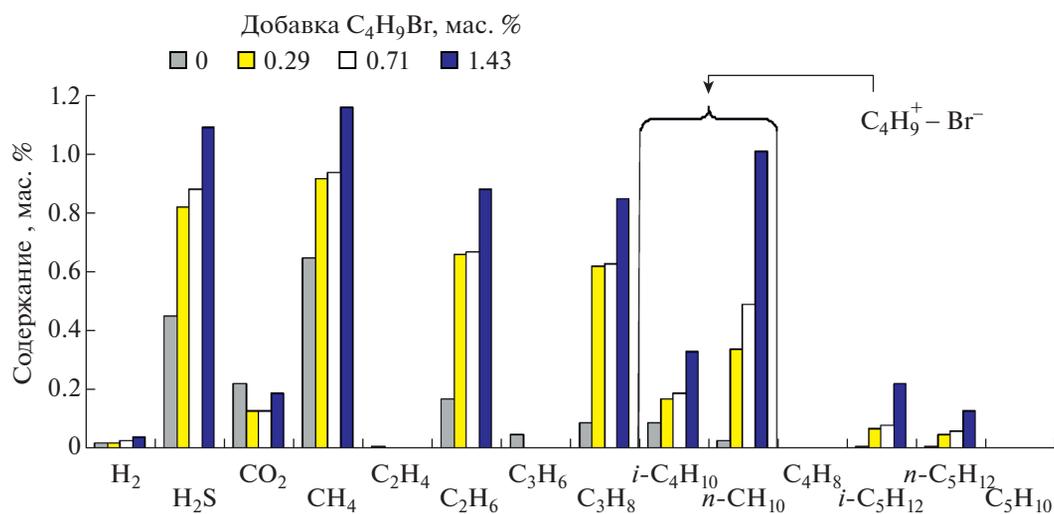
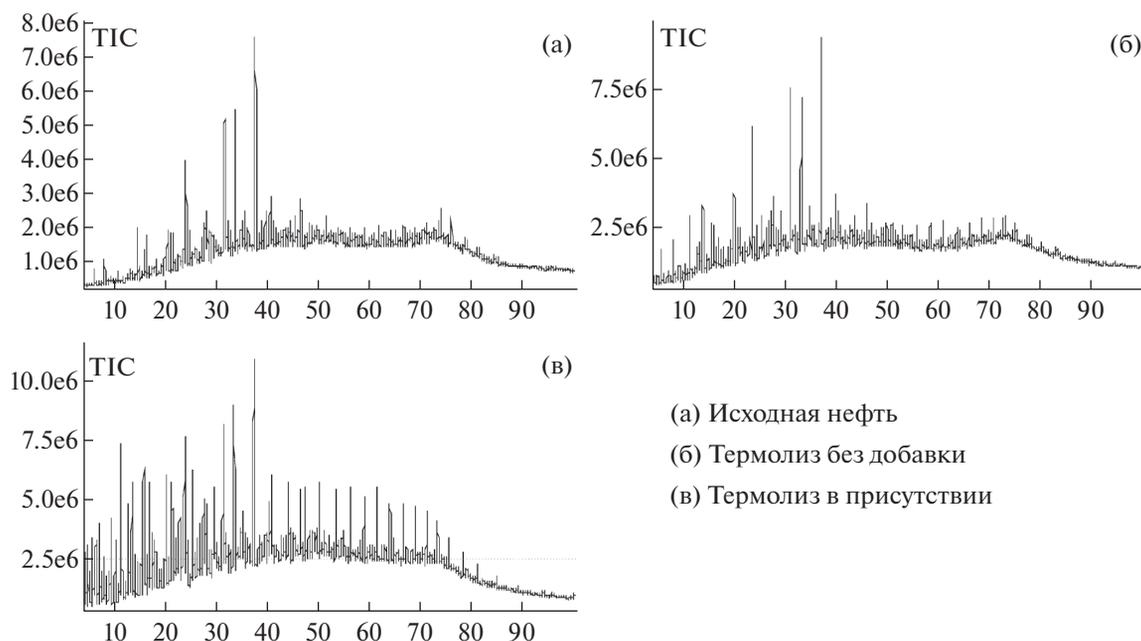


Рис. 2. Состав газообразных продуктов крекинга.



(а) Исходная нефть  
 (б) Термолиз без добавки  
 (в) Термолиз в присутствии

Рис. 3. Хроматограммы по полному ионному току (0.71 мас. % бутилбромида).

разованию *n*-алканов (рис. 4,б,в). Согласно радикально-цепному механизму, имеющему место при термическом воздействии, *n*-алканы могут быть образованы в результате деструкции алкилзамещенных цикланов и аренов, отрыва алкильных фрагментов молекул смол и асфальтенов, раскрытия нафтеновых колец [8]. В продуктах крекинга в присутствии добавки бутилбромида количество *n*-алканов увеличивается до 30.4% (табл. 4). Гомологический ряд *n*-алканов термо-

лизатов составляют соединения C<sub>9–10</sub>–C<sub>34–42</sub>, а изопреноидов – C<sub>13</sub>–C<sub>21</sub>. Для оценки изменений в составе *n*-алканов термолизатов использовали соотношение суммарного содержания низкомолекулярных *n*-алканов C<sub>9</sub>–C<sub>20</sub> к содержанию высокомолекулярных C<sub>21</sub>–C<sub>34</sub> гомологов (нм/вм) (табл. 5). Крекинг в присутствии бутилбромида приводит к образованию гораздо большего количества низкомолекулярных *n*-алканов по сравнению с крекингом без добавки.

**Таблица 4.** Содержание УВ и СС в маслах кармальской нефти и продуктах ее крекинга

Углеводороды	Содержание, % относительно суммы идентифицированных соединений		
	исходная нефть	после крекинга	после крекинга в присутствии бутилбромида
<b>Алифатические УВ</b>			
<i>n</i> -Алканы ( <i>m/z</i> 57)	Не определено	23.3	30.4
Изопреноиды ( <i>m/z</i> 57 + 183)	32.4	23.7	22.2
Циклопентаны ( <i>m/z</i> 69 + 70)	6.0	4.7	2.5
Циклогексаны ( <i>m/z</i> 82 + 83)	6.3	4.4	2.5
Бицикланы ( <i>m/z</i> 123)	0.6	0.6	0.1
Трицикланы ( <i>m/z</i> 191)	1.3	0.5	Не определено
Тетрацикланы ( <i>m/z</i> 217 + 218)	1.0	0.5	То же
Пентацикланы ( <i>m/z</i> 191 + 177)	5.3	2.6	“
<b>Нафтеноароматические УВ</b>			
Нафтеномоноарены ( <i>m/z</i> 145, 159, 253)	5.9	4.3	4.1
Нафтобиарены ( <i>m/z</i> 165 + 179)	0.6	0.2	0.3
Нафтенотриарены ( <i>m/z</i> 231)	1.5	0.5	0.3
<b>Алкилароматические УВ</b>			
Моноарены ( <i>m/z</i> 105 + 119 + 133)	13.6	10.6	6.7
Биарены ( <i>m/z</i> 128 + 142 + 156 + 170 + 184)	4.8	4.8	9.8
Триарены ( <i>m/z</i> 178 + 192 + 206 + 220 + 234)	3.7	3.0	5.1
Полиарены ( <i>m/z</i> 202 + 216 + 228 + 252 + 276)	Не определено	Не определено	0.4
<b>Серосодержащие соединения</b>			
Бензотиофены ( <i>m/z</i> 82 + 83)	7.1	9.1	7.3
Нафтобензотиофены ( <i>m/z</i> 234 + 248)	0.6	0.6	0.6
Дибензотиофены ( <i>m/z</i> 184 + 198 + 212 + 226)	9.3	6.6	7.7

**Таблица 5.** Значения расчетных параметров по составу УВ

Параметр	Исходная нефть	Крекинг без добавки	Крекинг в присутствии бутилбромида
Нм/вм – <i>n</i> -алканы*	Не определено	1.1	1.5
Нм/вм – изопреноиды**	0.2	0.3	0.8

\*Нм/вм – суммарное содержание *n*-алканов  $\Sigma C_9-C_{20} / \Sigma C_{21}-C_{34}$ .\*\*Нм/вм – суммарное содержание изопреноидов  $\Sigma C_{13}-C_{16} / \Sigma C_{18}-C_{21}$ .

Крекирующее влияние бутилбромида сказывается на составе изопреноидов термолизата – значительно увеличивается содержание низкомолекулярных гомологов  $C_{13}$ – $C_{16}$  по сравнению с исходной нефтью (табл. 5). Наряду с этим уменьшается содержание моно- (циклогексанов, циклопентанов) и бицикланов. Отличительной особенностью состава циклических насыщенных УВ продуктов крекинга с бутилбромидом является отсутствие в их составе три-, тетра- и пентацикланов (табл. 4).

Наиболее существенные изменения среди ароматических УВ при крекинге в присутствии бутилбромида происходят в составе алкилбензолов. Если в исходной нефти моноарены представлены триметилалкилбензолами  $C_{13}$ – $C_{21}$ , то в термолизате с бутилбромидом идентифицированы только метил- и этилбензолы состава  $C_8$ – $C_{10}$ . Этот факт согласуется с данными работ [9], в которых показано, что термическая стабильность алкилароматических соединений зависит от их строения: числа ароматических колец и длины боковой цепи. Основным направлением превращения алкилзамещенных ароматических углеводородов являются крекинг алкильных цепей и деалкилирование.

Увеличение содержания алкилзамещенных би- и триаренов в термолизате с бутилбромидом, возможно, связано с деструкцией нафтеноаренов, которые могут крекироваться с образованием водорода, углеводородных газов, бензола, толуола, ксилолов, нафталина и более тяжелых соединений, либо за счет генерации в качестве вторичных продуктов при крекинге нафтеноаренов и циклических насыщенных УВ [9]. Как видно из табл. 4, крекинг в присутствии добавки приводит к уменьшению содержания нафтеномоноаренов (тетралинов ( $m/z$  145 + 159), моноароматических стероидов ( $m/z$  253), нафтенобиаренов (дегидроантраценов, флуоренов ( $m/z$  165 + 179) и особенно нафтенотриаренов (триароматических стероидов ( $m/z$  231)). В то же время присутствие бутилбромида способствует ускорению реакций конденсации, что приводит к образованию полициклических ароматических УВ ряда флуорантена, пирена, хризена, которые не были идентифицированы в термолизате без добавки.

Крекинг в присутствии бутилбромида приводит к некоторому увеличению содержания дибензотиофенов по сравнению с крекингом без добавки. Количество бензотиофенов при крекинге в присутствии бутилбромида сохраняется практически на уровне исходной нефти.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен крекинг тяжелой нефти в присутствии различного количества бутилбромида. Установлено оптимальное количество бутилбромида (0.71 мас. %), которое позволяет увеличить выход светлых фракций на 30% и деструкцию смол и асфальтенов на 17.6 мас. %. Показано, что добавка бутилбромида способствует удалению 28 отн. % серы в виде твердых и газообразных продуктов. Установлено, что более 90% брома концентрируется в продуктах уплотнения, а бутильный радикал образует бутан в составе газообразных продуктов.

При детальном исследовании углеводородного состава методом хромато-масс-спектрометрии, продуктов крекинга показано, что бутилбромид способствует изменению направленности термических превращений. Отмечается увеличение содержания *n*-алканов и изопреноидов, в том числе и низкомолекулярных, а также би- и триаренов. Наблюдаются уменьшение содержания циклогексанов и циклопентанов и полная деструкция три-, тетра- и пентациклических насыщенных углеводородов по сравнению с исходной нефтью. Это может быть обусловлено не только деструкцией высокомолекулярных углеводородов, но и отрывом алифатических заместителей молекул асфальтенов и смол.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Минобрнауки РФ (НИОКТР 121031200185-6).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нальгиева Х.В., Копытов М.А.* // ХТТ. 2022. № 2. С. 34. [*Nal'gieva Kh.V., Kopytov M.A.* // *Solid Fuel Chem.* 2022. vol. 56. № 2. P. 116. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020070> <https://doi.org/10.31857/S0023117722020074>
2. *Mukhamatdinov I.I., Khaidarova A.R., Mukhamatdinova R.E., Affane B., Vakhin. A.V.* // *Fuel.* 2022. V. 312. P. 123005. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123005>
3. *Уразов Х.Х., Свириденко Н.Н.* // ХТТ. 2022. № 2. С. 46. [*Urazov K.K., Sviridenko N.N.* // *Solid Fuel Chem.* 2022. vol. 56. № 2. P. 128. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020100> <https://doi.org/10.31857/S0023117722020104>
4. *Гончаров А.В., Кривцов Е.Б.* // *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. № 5. С. 704. [*Goncharov A.V., Krivtsov E.B.* // *Pet. Chem.* 2021. vol. 61. № 9. P. 1071. <https://doi.org/10.1134/S0965544121090061> <https://doi.org/10.31857/S0028242121050130>

5. *Prado Glaucia H.C., de Klerk A.* // Energy Fuels. 2014. V. 28. P. 4458.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02004>
6. *Alemán-Vázquez L.O., Cano-Domínguez J.L., García-Gutiérrez J.L.* // Procedia Eng. 2012. V. 42. P. 532.  
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.445>
7. *Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Свириденко Н.Н., Головко А.К.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. № 1. С. 45. [*Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Sviridenko N.N., Golovko A.K.* // Chemistry for Sustainable Development. 2019. № 1. P. 36.  
<https://doi.org/10.15372/CSD20190107>  
<https://doi.org/10.15372/KhUR20190107>
8. *Darouich T.Al., Behar F., Largeau C.* // Organic Geochemistry. 2006. V. 37. P. 1130.
9. *Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Юсупова Т.Н.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 25. [*Gordadze G.N., Giruts M.V., Koshelev V.N., Yusupova T.N.* // Pet. Chem. 2015. vol. 55. № 1. P. 22.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544115010053>  
<https://doi.org/10.7868/S0028242115010050>

УДК 665.642: 665.64.097.3

## ВЛИЯНИЕ ОБРАЗУЮЩИХСЯ *IN-SITU* НИКЕЛЬ- И КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

© 2023 г. Х. Х. Уразов<sup>1,\*</sup>, Н. Н. Свириденко<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: urazovhh@gmail.com

\*\*e-mail: nikita26sviridenko@gmail.com

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 11.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Изучено влияние количества прекурсоров оксидов кобальта и никеля на состав и структуру продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти Зюзеевского месторождения. Выявлено, что увеличение количества загружаемого прекурсора приводит к деструкции большего количества смолисто-асфальтеновых компонентов и выхода фракции НК-360°C. Установлено, что никельсодержащие катализаторы способствуют разрушению 66% высокомолекулярных компонентов, а кобальтсодержащие – низкому выходу побочных продуктов. Изучен структурно-групповой анализ асфальтенов исходной нефти и образованных после термического и каталитического крекингов. На основании полученных данных представлен возможный механизм протекающих реакций.

Ключевые слова: *тяжелая нефть, асфальтены, каталитический крекинг, структурно-групповые характеристики*

DOI: 10.31857/S0023117723020159, EDN: CBLDOK

### ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые и свертяжелые нефти, общие запасы которых оцениваются в 9–13 трлн баррелей, рассматриваются как потенциальные источники жидкого топлива. Тем не менее преобразование тяжелого углеводородного сырья в ценное топливо – непростая задача, поскольку оно содержит огромное количество смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), выкипающих при температуре выше 500°C [1].

Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) являются полярными высокомолекулярными веществами, содержание которых влияет на значение вязкости и плотности. В составе смол и асфальтенов присутствуют гетероатомы (S, N, O) и ряд переходных металлов (V, Ni, Fe, Co, Mo и др.). Атомы азота присутствуют в их молекулах в основных (N-н-пиридин и его бензопроизводные) и нейтральных (пиррол и его бензопроизводные) фрагментах. Кислород представлен в нефтяных смолах и асфальтенах гидроксильными (спиртовыми и фенольными), карбоксильными, карбонильными, эфирными и сложноэфирными функциональными группами. Молекулы САВ содержат атомы серы в своих гетероциклических фрагментах (тиофен, тиацикланы) и тиоловые,

сульфидные и сульфосигруппы. Среди металлов основными представителями в смолах и асфальтенах являются никель и ванадий, большая часть которых сосредоточена в металлопорфириновых комплексах [2].

Гетероатомные соединения и фрагменты молекул нефти объединяет их способность к адсорбции на активных центрах катализаторов. Адсорбированные молекулы агломерируются и затрудняют дальнейшую конверсию тяжелой нефти в ценные продукты. Следовательно, требуется разработка новых каталитических систем для переработки тяжелых нефтей, способных селективно превращать смолы и асфальтены в ценные продукты.

В качестве перспективных катализаторов переработки тяжелого нефтяного сырья рассматриваются соединения никеля и кобальта [3, 4]. В литературе [5, 6] отмечается эффективность наночастиц кобальта и никеля в процессах каталитического крекинга тяжелой нефти. Однако, нестабильность и способность к агломерации наночастиц, в частности Co и Ni, приводит к снижению каталитической активности [7].

Цель данной работы – изучение влияния прекурсоров катализаторов на основе соединений

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики тяжелой нефти

Характеристика	Нефть
Вязкость при 20°C, мм <sup>2</sup> /с	743
Содержание серы, мас. %	4.53
Отношение Н/С	1.69
Содержание, мас. %	
Масла	68.1
Смолы	21.5
Асфальтены	10.4
Фракционный состав, мас. %	
НК-200°C	13.5
200–360°C	17.3

никеля и кобальта на состав и структуру продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была взята тяжелая нефть Зюзеевского месторождения, основные физико-химические характеристики которой представлены в табл. 1. Данная нефть является высокосернистой, с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов и низким содержанием светлых фракций.

Крекинг проводили в реакторе закрытого типа объемом 12 см<sup>3</sup> в среде аргона при температуре 450°C в течение 80 мин. Обоснование выбранных параметров процесса приведено в работе [8]. В качестве каталитически активных добавок выбраны соли Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (РЕАХИМ). Количество добавки варьировали от 0.1 до 0.5 мас. %. По окончании крекинга определялся материальный баланс процесса.

Выход газообразных продуктов, образующихся при термической обработке, определяли по потере массы реактора с образцом после их удаления из реактора. Жидкие продукты удаляли декантацией. Для полного их удаления реактор промывали несколькими порциями хлороформа. Затем декантированную жидкость и хлороформные экстракты объединяли, растворитель упаривали под вакуумом, жидкие продукты высушивали, взвешивали и определяли их выход. За массу твердых продуктов уплотнения (“кокса”) принималась разница между массой реактора до эксперимента и после полного удаления жидких продуктов.

Методика определения вещественного состава (содержания смол, асфальтенов и масел) в продуктах крекинга описана в работе [9]. Фракционный состав жидких продуктов крекинга опреде-

ляли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл-2000М” [9].

Структурно-групповой анализ средних структурных параметров асфальтенов рассчитывался с помощью эмпирических формул Braun–Ladner с использованием данных <sup>1</sup>H ЯМР совместно с элементным анализом и значением молекулярных масс [9]. Элементный состав асфальтенов определяли на CHNS-анализаторе *Vario EL Cube*. Спектры ПМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра *AVANCE-AV-300* (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисулfoxан). Молекулярные массы (ММ) измеряли криоскопическим методом в нафталине на приборе “Крион”.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 представлен выход продуктов крекинга в зависимости от количества NiO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Процесс термического крекинга сопровождается увеличением выхода масел на 6.6% и снижением содержания САВ на 15 мас. % по сравнению с исходной нефтью. Каталитический крекинг в присутствии 0.1–0.5% NiO позволяет значительно повысить конверсию высокомолекулярных компонентов. Однако это сопровождается увеличением содержания кокса (5.7%) и газа (7.8%), при содержании 75.8 мас. % углеводородов. Использование Со-содержащих катализаторов приводит к низким показателям облагораживания тяжелого нефтяного сырья. Это обусловлено низким адсорбционным сродством кобальтовых катализаторов к асфальтенам по сравнению с Ni-содержащими катализаторами [10]. Основным отличием крекинга в присутствии Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> является то, что выход углеводородов проходит через минимум в точке 0.2 мас. % Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Это может быть связано с преобладанием реакций конденсации низкомолекулярных компонентов в САВ. Стоит отметить низкий выход побочных продуктов реакции при крекинге в присутствии 0.1–0.5 мас. % Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Согласно данным анализа фракционного состава (рис. 1) в ходе термического крекинга наблюдаются увеличение фракций выкипающих в интервале температур 200–360°C с 30.8 до 50.6% и снижение фракций выкипающих выше 360°C с 69.2 до 41.0 мас. %. Каталитический крекинг в присутствии нитрата никеля сопровождается ростом выхода бензиновых и дизельных фракций с увеличением количества используемой добавки. Максимальное содержание фракции НК-360°C составляет 58.9% при крекинге в присутствии 0.5 мас. % NiO, что связано с глубокой степенью деструкции высокомолекулярных компонентов.

Использование кобальт содержащих катализаторов в процессе каталитического крекинга также приводит к увеличению выхода светлых фрак-

**Таблица 2.** Вещественный состав исходной нефти и после крекинга в присутствии различного количества катализаторов

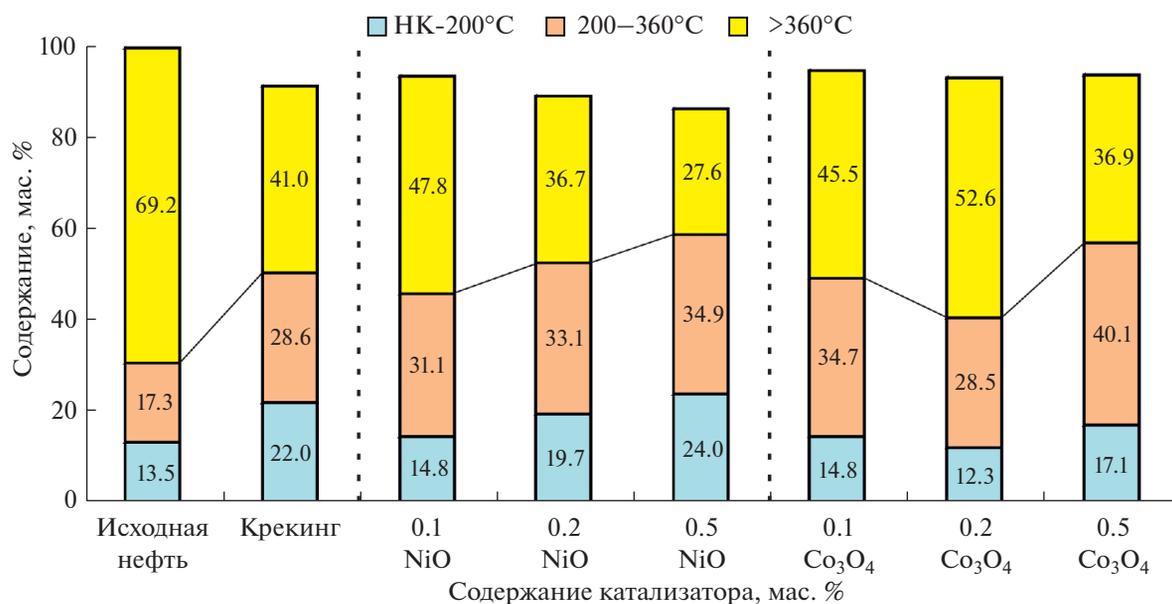
Компонент	Исходная нефть	Крекинг	Содержание NiO, мас. %			Содержание Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , мас. %		
			0.1	0.2	0.5	0.1	0.2	0.5
Газ		5.0	5.8	7.3	7.8	4.4	6.6	4.5
Масла	68.1	74.7	70.2	72.9	75.8	70.2	65.5	73.4
Смолы	21.5	11.0	16.5	11.2	9.4	16.6	21.5	12.2
Асфальтены	10.4	5.9	6.0	5.4	1.3	8.2	6.4	8.4
Кокс		3.4	1.5	3.2	5.7	0.6	0.2	1.4

ций по сравнению с исходной нефтью (рис. 1). Однако стоит отметить, что в точке 0.2 мас. % Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> фракционный состав коррелирует с данными вещественного состава. Наибольший выход светлых фракций для серии с Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> наблюдается в точке 0.5% и равен 57.2 мас. %. При сопоставимом выходе светлых фракций при крекинге в присутствии 0.5% NiO и 0.5 мас. % Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> можно сделать вывод о том, что кобальтсодержащие катализаторы проявляют селективность по отношению к дизельной фракции.

Процесс облагораживания тяжелой нефти сопровождается удалением серы в виде серосодержащих газов и твердых продуктов. Согласно данным газовой хроматографии и РФЛА, при термическом крекинге конверсия сернистых соединений достигает 17%, при этом соотношение серы в газе и нефтяном коксе равно 4.6 (рис. 2). Крекинг в присутствии никель содержащих катализаторов приводит к постепенному снижению содержания серы в жидких продуктах с 4.53 до

3.10% при переходе от 0.1 к 0.5 мас. % NiO. Данная тенденция связана в первую очередь с увеличением выхода побочных продуктов ряду 0.1; 0.2 и 0.5 мас. % NiO. Катализаторы на основе соединений кобальта характеризуются более низкой активностью в процессе обессеривания тяжелой нефти по сравнению с Ni-содержащими [7]. При этом стоит отметить, что катализаторы сульфидируются с образованием различных нестехиометрических сульфидов, описанных в работе [9].

Асфальтены, выделенные из исходной нефти, преимущественно состоят из четырех блоков со средним составом C<sub>128</sub>H<sub>146.5</sub>N<sub>2.5</sub>S<sub>3.3</sub>O<sub>6</sub> и молекулярной массой 1920 а.е.м. (табл. 3). Структурный блок такой усредненной молекулы состоит из 33–34 атомов углерода, объединенных в 6 нафтеноароматических циклов. Показано, что почти половина атомов углерода находится в ароматических структурах (48.5%). Общее количество атомов углерода в алкильных фрагментах (C<sub>n</sub>) составляет 33.6 при средней длине (n) 3.56. Также

**Рис. 1.** Фракционный состав продуктов крекинга тяжелой нефти.

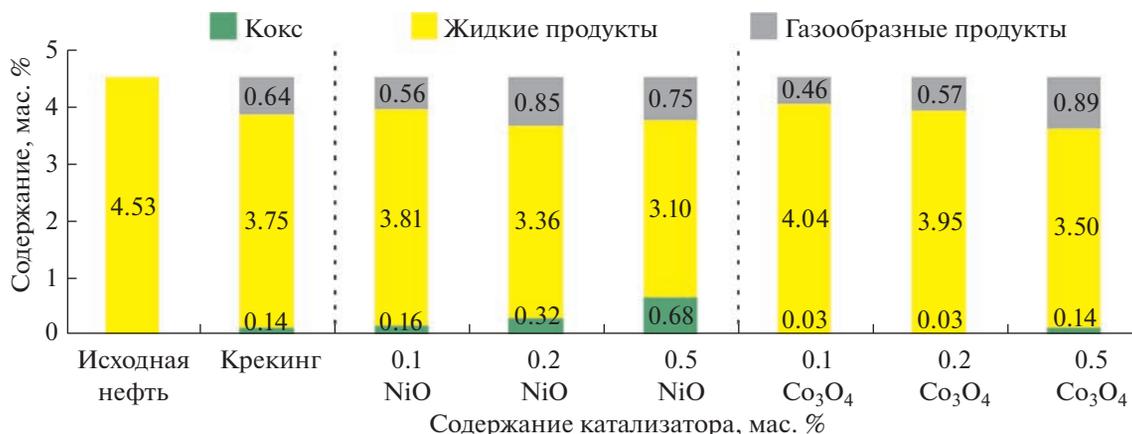


Рис. 2. Содержание серы в продуктах каталитического крекинга тяжелой нефти.

исходные асфальтены содержат от 2 до 3 атомов азота, по 3 – серы и до 6 – кислорода. Предположительно, такое распределение гетероатомов свидетельствует о том, что рассматриваемые асфальтены содержат в своем составе значительное количество функциональных групп карбоновых

Таблица 3. Структурно-групповые характеристики асфальтенов

Параметр	Исходная нефть	Крекинг	Содержание, мас. %	
			0.5 NiO	0.5 Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
ММ, а.е.м.	1920	782	895	943
Количество атомов в средней молекуле				
C	128.0	51.8	59.8	62.9
H	146.5	45.2	51.9	57.1
N	2.5	1.3	1.5	1.5
S	3.3	1.3	2.1	2.4
O	6.0	3.4	2.3	2.2
Количество колец				
$K_0$	24.8	13.1	14.9	15.8
$K_{ар}$	15.5	9.6	10.9	11.6
$K_H$	9.3	3.5	4.0	4.2
$m_a$	3.81	1.89	1.62	1.30
$\sigma_a$	0.56	0.41	0.42	0.47
Количество атомов углерода разных типов в средней молекуле				
$C_{ар}$	62.0	34.3	39.9	39.1
$C_H$	32.4	12.4	14.0	12.5
$C_{II}$	33.6	5.2	5.9	11.3
$n$	3.56	2.49	2.48	2.85
$f_a$	48.5	66.1	66.7	62.2

кислот и сложноэфирных мостиков, связывающих структурные блоки молекул.

Существенно отличаются по своим характеристикам асфальтены, полученные после термического крекинга нефти. Усредненные молекулы асфальтенов, выделенных из продуктов термического крекинга нефти, состоят из двух блоков со средним составом  $C_{51.8}H_{45.2}N_{1.3}S_{1.3}O_{3.4}$ . При этом на один структурный блок приходится около 27 атомов углерода (т.е. на 6–7 меньше, чем для асфальтенов исходной нефти). За счет реакций ароматизации, протекающих при термическом крекинге, среднее количество  $K_0$  в одном блоке увеличивается с 6.5 до 6.9 (количество  $K_{ар}$  возрастает, а  $K_H$  снижается). Это приводит к увеличению фактора ароматичности до 66.1%. За счет активно протекающих реакций деалкилирования и циклизации  $C_{II}$  и  $n$  снижается с 33.6 до 5.2 и с 3.56 до 2.49 соответственно.

После каталитического крекинга нефти с никелевым катализатором структуры асфальтены становятся преимущественно двухблочными, имеют средний состав  $C_{59.8}H_{51.9}N_{1.5}S_{2.1}O_{2.3}$  и характеризуются ММ 895 а.е.м. Их структурные блоки укрупняются за счет реакций конденсации и ароматизации: при  $K_0 = 14.9$ ,  $K_{ар} = 11.3$ . Значения  $C_{II}$  и  $n$  сопоставимы с термокрекингом происходящих на средний структурный блок молекулы данных асфальтенов. Количество азота и серы в средней структурном блоке увеличивается в среднем в 1.5 раза по сравнению с исходными асфальтенами.

Использование катализатора на основе кобальта, как описывалось выше (табл. 2), не способствует значительному снижению содержания асфальтенов в жидких продуктах. При этом, исходя из данных структурно-группового анализа, средние молекулы асфальтенов претерпевают значительные изменения. Данные асфальтены



что ароматические кольца образуют сконденсированное ароматическое ядро. Большие значения  $C_n$  и  $n$  в средней молекуле предположительно указывают на участие в образовании асфальтенов фрагментов смол и масел.

На основании структурно-группового анализа асфальтенов и вещественного состава был предложен механизм протекающих реакций в присутствии никель и кобальт содержащих катализаторов (рис. 3). На первой стадии на поверхности катализаторов протекают реакции деструкции связей С–С, С–О и С–S в алифатических заместителях и мостиках, связывающих структурные блоки. На второй стадии в присутствии никеля, вероятно, часть образующихся фрагментов попадает в состав масел и смол, а часть фрагментов рекомбинирует с образованием вторичных асфальтенов и далее продуктов уплотнения. В то же время в присутствии кобальта на второй стадии, вероятно, протекают реакции конденсации образовавшихся фрагментов с образованием одноблочных молекул с высокоароматизированным ядром. При этом образование продуктов уплотнения из них замедляется при данной температуре и продолжительности крекинга.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что никельсодержащие катализаторы способствуют деструкции асфальтеновых компонентов, в то время как кобальтсодержащие замедляют процессы коксообразования. Определены оптимальные количества вводимых прекурсоров оксидов металлов, равные 0.5 мас. %. Согласно данным структурно-группового анализа никелевые катализаторы ускоряют процессы dealкилирования в молекулах асфальтенов. В присутствии кобальтовых катализаторов деструкция асфальтенов замедляется, а молекулы становятся одноблочными с большим количеством алкильных заместителей по сравнению с термическим крекингом. На основании вещественного и структурно-группового анализов предложен гипотетический механизм превращений асфальте-

нов в присутствии катализаторов на основе оксидов никеля и кобальта.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Минобрнауки РФ (НИ-ОКТР 121031200185-6).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo K., Li H., Yu Z. // Fuel. 2016. V. 185. P. 886. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.047>
2. Yakubov M.R., Abilova G.R., Yakubova S.G., Mironov N.A. // Pet. Chem. 2020. V. 60. P. 637. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060109>
3. Zhao F., Liu Y., Lu N., Xu T., Zhu G., Wang K. // Energy Report. 2021. V. 7. P. 4249. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.06.094>
4. Kadkin O.N., Mikhailova A.N., Khafizov N.R., Yuan C., Varfolomeev M.A. // Fuel. 2022. V. 313. P. 123056. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123056>
5. Lakhova A., Petrov S., Ibragimova D., Kayukova G., Safiulina A., Shinkarev A. Okekwe R. // J. Pet. Sci. Eng. 2017. V. 153. P. 385. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.02.015>
6. Yeletsky P.M., Zaikina O.O., Sosnin G.A., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A. // Fuel Process. Technol. 2020. V. 199. P. 106239. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106239>
7. Guo K., Hansen V.F., Li H., Yu Z. // Fuel. 2018. V. 211. P. 697. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.097>
8. Уразов Х.Х., Свириденко Н.Н. // ХТТ. 2022. № 2. С. 46. [Urazov K.K., Sviridenko N.N. // Solid Fuel Chem. 2022. V. 56. P. 128. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020100> <https://doi.org/10.31857/S0023117722020104>
9. Urazov K.K., Sviridenko N.N., Iovik Y.A., Kolobova E.N., Grabchenko M.V., Kurzina I.A., Mukhamatdinov I.I. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 1154. <https://doi.org/10.3390/catal12101154>
10. Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P. // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 1017. <https://doi.org/10.1021/ef101230g>

УДК 665.642

## КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА И ЕГО *SARA*-ФРАКЦИЙ В ПРИСУТСТВИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

© 2023 г. С. В. Бояр<sup>1,\*</sup>, М. А. Копытов<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: bsv@ipc.tsc.ru

\*\*e-mail: kma@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 17.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Методом динамической термогравиметрии изучены закономерности термической деструкции нефтяного остатка усинской нефти и его *SARA*-фракций – насыщенных (*S*) и ароматических (*A*) углеводородов, смол (*R*) и асфальтенов (*A*), в присутствии подсолнечного масла. Эксперименты по термолузу проводили в атмосфере чистого аргона. На основе данных термогравиметрического анализа в диапазоне температур максимальной скорости потери масс были рассчитаны значения энергии активации термодеструкции нефтяного остатка, смол, асфальтенов, насыщенных и ароматических углеводородов и их смесей с подсолнечным маслом. Показано, что добавка 10.0 мас. % подсолнечного масла к нефтяному остатку и к его компонентам приводит к снижению значения энергии активации. Это указывает на то, что добавка подсолнечного масла влияет на механизм протекания термической деструкции нефтяного сырья и его компонентов. Наибольшее изменение значения энергии активации наблюдается для асфальтенов:  $\Delta E_a = 48.4$  кДж/моль.

Ключевые слова: *нефтяной остаток, подсолнечное масло, термический крекинг, термогравиметрический анализ, асфальтены, смолы, кинетика, энергия активации*

DOI: 10.31857/S0023117723020020, EDN: BENTWV

### ВВЕДЕНИЕ

Рост потребления углеводородного сырья и истощение запасов легких нефтей будут приводить к увеличению добычи тяжелых нефтей и битумов. При первичной переработке тяжелого сырья с низким содержанием дистиллятных фракций образуются значительные объемы нефтяных остатков, которые могут рассматриваться как источник для получения нефтехимических продуктов. Но главная трудность при переработке нефтяных остатков связана с высоким содержанием смол и асфальтенов, которые склонны к образованию кокса. Образование кокса может приводить к быстрой дезактивации катализаторов [1]. Вследствие этого каталитическая переработка сырья с высоким содержанием смол и асфальтенов не целесообразна, поэтому более 70% тяжелого углеводородного сырья перерабатывается термическими методами без использования катализаторов [2].

В связи с этим актуальны исследования термического разложения высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков и влияния на этот процесс различных добавок [3]. В работе [4] было показано, что термический крекинг нефтяного

остатка можно описать как простую реакцию первого порядка. В других работах методом динамической термогравиметрии исследовалось поведение нефтей, нефтяных остатков, а так же выделенных из них отдельных компонентов [5]. Однако на данный момент недостаточно изучено влияние различных крекинг добавок на закономерности термической деструкции нефтяных остатков и их *SARA*-фракций.

Также актуально использование возобновляемых источников углеводородов, таких как растительное сырье [6]. Ранее было показано, что при термической переработке нефтяных остатков совместно с растительными маслами возможны получение дополнительного количества дистиллятных фракций и снижение выхода кокса, смол и асфальтенов в получаемых продуктах [6, 7].

Заметное изменение состава продуктов термолуза указывает на влияние триглицеридов жирных кислот (основных компонентов растительных масел) и продуктов их деструкции на высокомолекулярные соединения нефтяных остатков при их совместной термической деструкции [7].

В данной работе с целью более детального изучения методами динамической термогравимет-

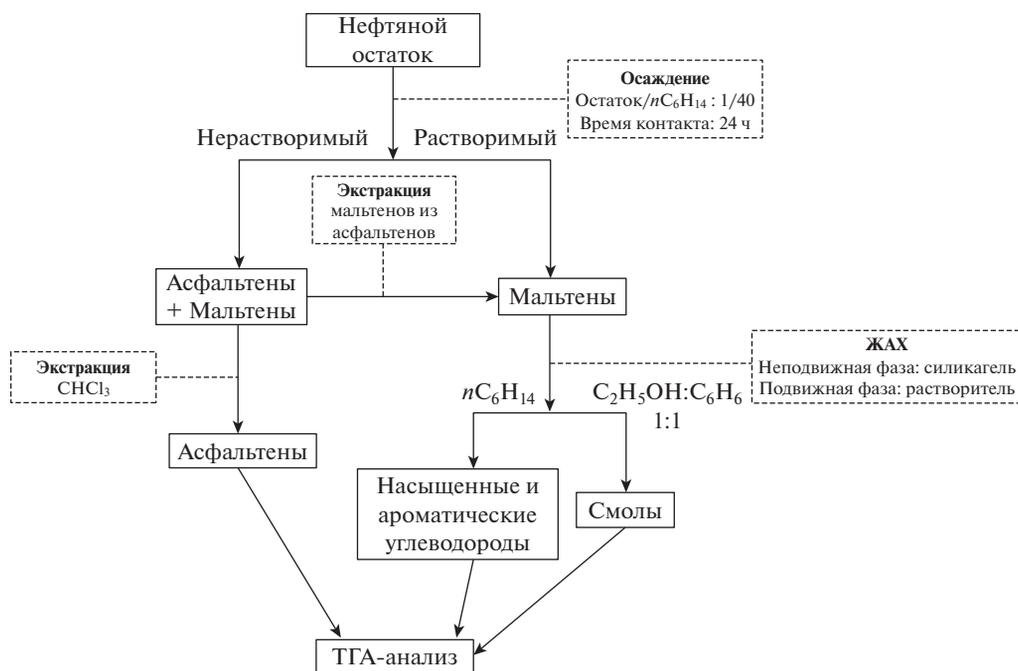


Рис. 1. Схема выделения компонентов нефтяного остатка.

рии исследовано влияние добавок подсолнечного масла на кинетические параметры термической деструкции остатка тяжелой нефти и выделенных из него *SARA*-фракций.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования был выбран остаток атмосферно-вакуумной разгонки, полученный отбором фракций, выкипающих до 360°C, из нефти месторождения Усинское (Республика Коми, РФ). Подробно методика получения данного нефтяного остатка описана в работе [8]. Данный остаток нефти характеризуется высоким содержанием смол – 37.0 мас. %, асфальтенов – 8.5 мас. % и серы – 2.4 мас. %, подробно характеристики объекта исследования и методы анализа представлены в нашей работе [8].

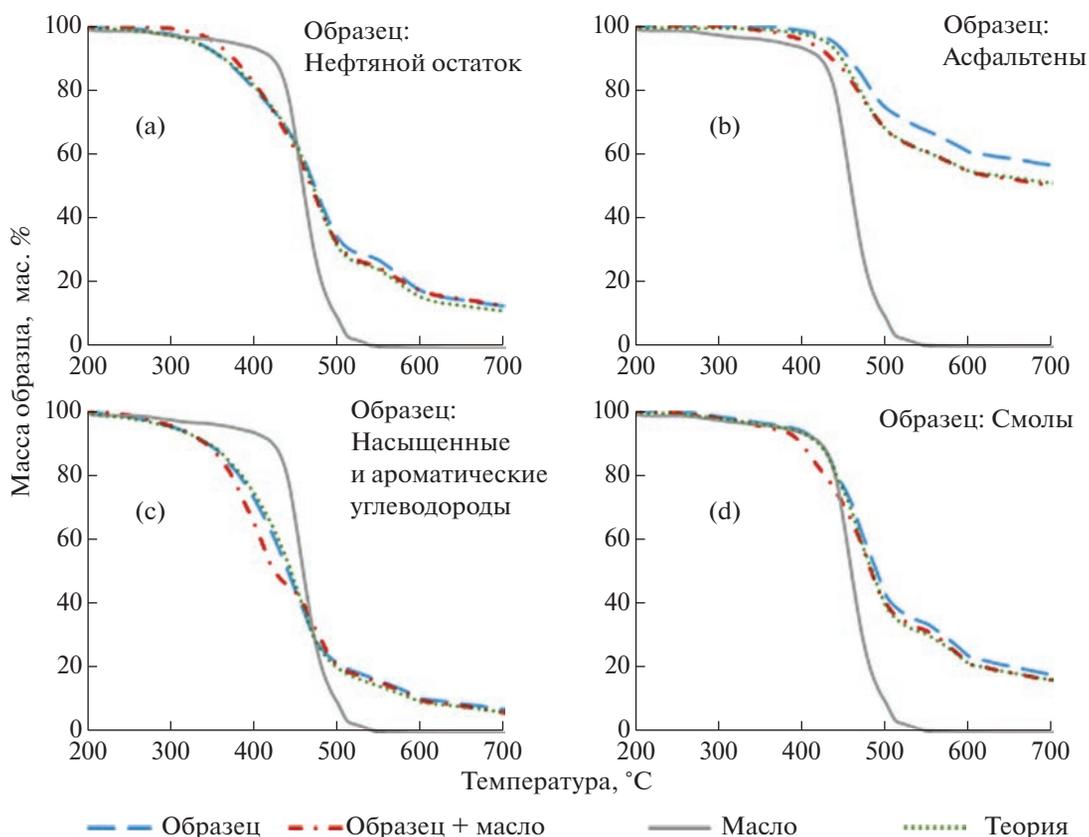
Для изучения термической деструкции смол и асфальтенов нефтяной остаток разделяли на углеводородные масла, смолы и асфальтены аналогично стандартным методикам (*ASTM D2007-2019*), схема разделения компонентов представлена на рис. 1. Асфальтены осаждали разбавлением в 40-кратном избытке *n*-гексана. После выдерживания раствора в течение 24 ч, раствор фильтровали для отделения асфальтенов от мальтенов. Фильтр с асфальтенами промывали *n*-гексаном для экстракции остатков мальтенов. Асфальтены экстрагировали хлороформом. Раствор мальтенов разделяли на масла и смолы методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографией. В качестве адсорбента использовали сили-

кагель. Для масел использовали растворитель гексан, для смол – смесь растворителей этанол:бензол (1:1).

В качестве добавки использовали нерафинированное подсолнечное масло “Губинское” (производство – Алтайский край, ГОСТ Р 52465-2005), так как в сравнении с другими растительными маслами оно имеет наибольшее значение индекса непредельности (около 9.0%) [9]. В составе выбранного масла преобладают линолевая (61.5 мас. %) и олеиновая (12.3 мас. %) кислоты, подробные характеристики данного объекта и методики анализа представлены в [7]. В работе [10] проводилось исследование влияния добавки различного количества подсолнечного масла к исходному нефтяному сырью на состав и количество получаемых продуктов крекинга. Было показано, что добавка подсолнечного масла в количестве не более 8–10 мас. % приводит к снижению выходов твердых и высокомолекулярных продуктов крекинга и повышению выхода дистиллятных фракций, а дальнейшее увеличение содержания подсолнечного масла в исходном сырье не целесообразно.

Подсолнечное масло (ПМ) добавляли к образцам в количестве 10.0 мас. %.

Оценку влияния подсолнечного масла на термическую деструкцию нефтяного остатка и его *SARA*-фракций проводили методом динамической термогравиметрии. Термогравиметрический (ТГ) анализ образцов выполняли на дериватографе “*Q-1000*” фирмы “*МOM*” (Венгрия). Навеску образца брали в количестве 100 мг,



**Рис. 2.** Кривые потери массы: нефтяной остаток (а); асфальтены (б); насыщенные и ароматические углеводороды (с); смолы (д).

испытания проводили в среде аргона (99.99%), скорость подачи газа составляла 50 мл/мин, скорость нагрева печи составляла 10°C/мин от комнатной температуры до 700°C.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом ТГА исследованы следующие образцы: нефтяной остаток (НО), насыщенные и ароматические углеводороды (НАУ), смолы (С) и асфальтены (А), выделенные из нефтяного остатка, подсолнечное масло, а также смеси нефтяного остатка, смол, асфальтенов и углеводородов с подсолнечным маслом.

На рис. 2 представлены кривые ТГА образцов. В процессе ТГА нефтяного остатка образуется около ~12.8 мас. % кокса; при крекинге НАУ ~7.3 мас. %, для смол это значение ~18.0 мас. %; для асфальтенов ~56.8 мас. % (данные значения получены при 700°C). Добавки подсолнечного масла позволяют снизить выход кокса для смесей с насыщенными и ароматическими углеводородами и для асфальтенов.

На основании данных ТГА подсолнечного масла, НО и компонентов НО (асфальтены, смо-

лы, насыщенные и ароматические углеводороды) для их смесей построили теоретические кривые по правилу аддитивности (на рис. 2 эти кривые обозначены “теория”). Теоретические данные описывают процесс термической деструкции без учета взаимного влияния компонентов смесей друг на друга. Слово “масло” обозначает подсолнечное масло, используемое в работе.

При ТГА смесей ПМ и образцов НО, углеводородных масел (насыщенные и ароматические углеводороды), смол и асфальтенов, полученные экспериментальные ТГ-кривые потери массы смещаются относительно “теоретической кривой” в область более низкой температуры. Для смеси: НО + ПМ (рис. 2,а) это происходит в диапазоне от 408 до 489°C; для смеси А + ПМ (рис. 2,б) от 320 до 485°C; для смеси НАУ + ПМ (рис. 2,с) от 296 до 455°C; для смеси С + ПМ (рис. 2,д) от 230 до 473°C. В указанных температурных диапазонах потеря массы смесей протекает более интенсивно, что объясняется влиянием компонентов ПМ и продуктов его деструкции (главным образом, это ненасыщенные жирные кислоты и олефины) на процессы крекинга компонентов НО.

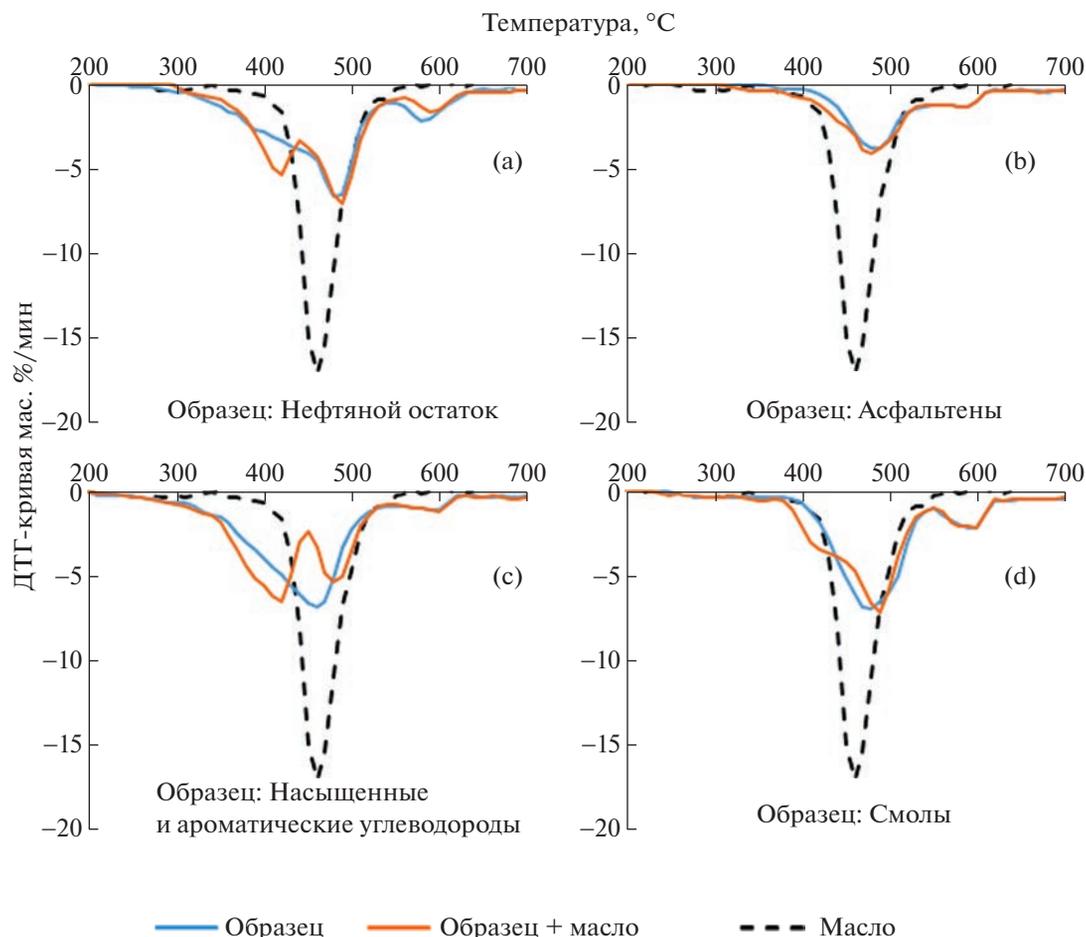


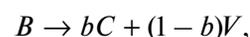
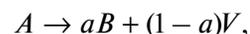
Рис. 3. Кривые потери массы: нефтяной остаток (а); асфальтены (б); насыщенные и ароматические углеводороды (с); смолы (д).

Кривые дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализа образцов представлены на рис. 3. Наиболее интенсивно нефтяной остаток, а также выделенные из него смолы и асфальтены, подвергаются термической деструкции при 468–482°C. При температуре выше 500–550°C процесс замедляется, начинают преобладать процессы конденсации над крекингом [11].

Исходное подсолнечное масло наиболее интенсивно разлагается при температуре  $T_{\max} = 460^\circ\text{C}$  (рис. 2). Наличие пика в области  $\sim 420^\circ\text{C}$  на кривых ДТГ для смеси НО + ПМ и НАУ + ПМ возможно объяснить влиянием компонентов ПМ (триглицеридов жирных кислот) и продуктов их деструкции.

На основании данных термического анализа можно сделать вывод, что добавки ПМ в НО при проведении термического крекинга могут позволить получить более высокий выход дистиллятных фракций или снизить температуру процесса, что так же подтверждается данными наших предыдущих работ [7].

Согласно работам [5], термическое разложение тяжелых компонентов можно записать в виде модели [12]:



где  $A$  – исходные компоненты сырья;  $B$  – продукты термической деструкции;  $C$  – кокс;  $V$  – летучая фракция;  $a$ ,  $b$  – стехиометрические коэффициенты.

Согласно рассмотренной модели на первых стадиях исходные компоненты сырья  $A$  подвергается термической деструкции с образованием промежуточного продукта  $B$  и летучих веществ  $V$ , затем идет дальнейший процесс коксования с образованием углеродного остатка  $C$ . На первых стадиях преобладают мономолекулярные реакции деалкилирования, которые могут удовлетворительно описываться уравнениями первого порядка. Вторая стадия протекает при более высоких температурах, в ходе этой стадии значительный вклад могут вносить бимолекулярные реакции

конденсации, как правило порядок данных реакций больше единицы.

Для расчета энергии активации термической деструкции использовали данные ТГА (рис. 2) в области температур от начала разложения до максимальной скорости потери массы, с допущением, что в этом интервале преобладают процессы dealкилирования, которые возможно описать уравнениями первого порядка.

Из представленных на рис. 3 данных для исходных образцов и их смесей с ПМ в интервале температур от 380 до 480°C есть участки, где потеря массы образцов идет линейно, и их можно описать моделью реакции первого порядка, как и у авторов работ [4, 5]. Так же важным допущением является пренебрежение обратными реакциями и то, что диффузия не является лимитирующей стадией [5]. Из данных допущений следует – если диффузия не влияет на реакцию, энергия активации ( $E_a$ ) почти постоянна при каждом значении потери массы образца [13].

Скорость потери массы описывали следующим уравнением [5, 11]:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} = k_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \left[ 1 - \frac{V}{V_0} \right], \quad (1)$$

где  $V_0$  – общее количество улетучившегося вещества;  $V$  – количество вещества, потерянного на момент времени  $t$ ;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  – энергия активации, Дж/моль;  $R = 8.314$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К.

Если предположить, что стехиометрия реакции остается постоянной в выбранном интервале температур в течение процесса, уравнение (1) можно преобразовать как у авторов [5]:

$$\ln \left[ \frac{dx}{dt} \right] = \ln [k_0(1-x)] - \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

$$x = \frac{V}{V_0}, \quad (3)$$

где  $x$  – степень превращения образца;  $(dx/dt)$  – изменение степени превращения образца по времени.

По линейному уравнению (2) возможно определение значений энергии активаций  $E_a$  и предэкспоненциального множителя  $k_0$ , определив тангенс угла наклона прямой и точку пересечения с осью ординат. Для этого были построены графики зависимости  $\ln[dx/dt]$  от обратной температуры  $1/T$  (рис. 4), полученные линии имели хороший коэффициент корреляции ( $r^2 = 0.92-0.98$ ).

Расчетные значения энергии активации  $E_a$  приведены в табл. 1. Расчеты проводились в интервалах температур  $T_1-T_2$  (табл. 1) и соответствующих этим температурам степеням превра-

**Таблица 1.** Кинетические параметры термической деструкции нефтяного остатка, его компонентов и их смесей с подсолнечным маслом

Образец	$E_a$ , кДж/моль	$k_0$	$T_{max}$ , °C	$T_1-T_2$ , °C	$r^2$
НО	120.9	$7.42 \times 10^5$	478.7	440–478	0.921
НО + ПМ	88.5	$3.73 \times 10^3$	481.6		0.979
А	124.8	$1.03 \times 10^6$	480.8	430–470	0.932
А + ПМ	76.4	$4.14 \times 10^2$	473.3		0.976
НАУ	53.0	13.2	468.5	380–420	0.948
НАУ + ПМ	19.1	$4.89 \times 10^{-2}$	421.1		0.981
С	77.0	$5.21 \times 10^2$	470.5	430–470	0.949
С + ПМ	50.8	6.30	482.2		0.934
ПМ	220.2	$2.39 \times 10^{13}$	460.2	420–460	0.959

щения образцов, температура  $T_{max}$  соответствует температуре (по данным ДТГ, рис. 3), при которой наблюдалась максимальная скорость потери массы образца ( $T_{max} > T_1$ ;  $T_{max} > T_2$ ;  $T_1 < T_2$ ).

Для расчета предэкспоненциального множителя  $k_0$  были выбраны средние значения степени превращения  $x$ , соответствовавшие выбранному температурному интервалу.

Энергия активации ( $E_a$ ) термической деструкции образцов увеличивается в ряду НАУ < С < НО < А. Наибольшая энергия активации у асфальтенов ( $E_a = 124.8$  кДж/моль в температурном интервале 430–470°C, см. табл. 1), что объясняется преобладанием в асфальтенах ароматических структур [8], для деструкции которых требуется больше энергии. Наименьшая энергия активации у НАУ ( $E_a = 52.9$  кДж/моль в температурном интервале 380–420°C, см. табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что добавка 10.0 мас. % подсолнечного масла к НО и к его компонентам приводит к снижению значения энергии активации. Это указывает на то, что добавка ПМ влияет на механизм протекания термической деструкции нефтяного сырья и его компонентов. Наибольшее изменение значения энергии активации наблюдается для асфальтенов:  $\Delta E_a = 48.4$  кДж/моль. Для НО и НАУ  $\Delta E_a$  составляет 32.4 и 33.8 кДж/моль соответственно.

Из данных видно, что термогравиметрический анализ может быть использован при изучении кинетики термической деструкции нефтяного остатка и его SARA-фракций. Введение ПМ позволяет влиять на закономерности термической деструкции НО и его SARA-фракций.

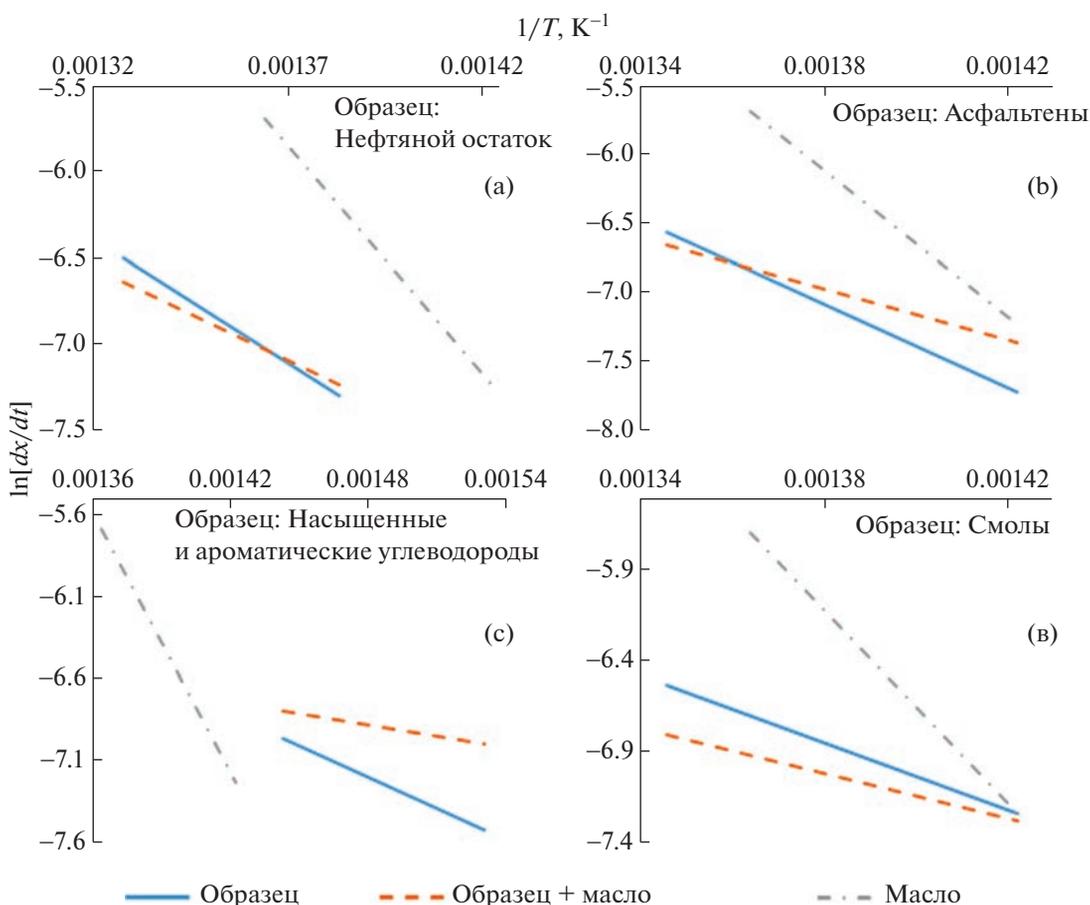


Рис. 4. Графики зависимости  $\ln[dx/dt]$  от  $1/T$ : нефтяной остаток (а); асфальтены (б); насыщенные и ароматические углеводороды (с); смолы (д).

## ВЫВОДЫ

Был проведен термический анализ нефтяного остатка и его *SARA*-фракций в среде инертного газа. В процессе крекинга нефтяного остатка образуется ~12.8 мас. % кокса; при крекинге насыщенных и ароматических углеводородов ~7.3 мас. %, для смол это значение ~18.0 мас. %; для асфальтенов ~56.8 мас. %. Добавки подсолнечного масла позволяют снизить выход кокса для смесей с насыщенными и ароматическими углеводородами и для асфальтенов.

Наиболее интенсивно нефтяной остаток, а также смолы и асфальтены, выделенные из него, подвергаются термической деструкции при 468–482°C.

На основании данных термического анализа в области температур, соответствующих максимальной скорости потери массы, был проведен расчет энергии активации ( $E_a$ ) термической деструкции образцов. В выбранных интервалах температур кинетика термической деструкции нефтяного остатка и его компонентов хорошо соответствовала первому порядку реакции.

Наибольшая энергия активации у асфальтенов  $E_a = 124.8$  кДж/моль в температурном интервале 430–470°C, что объясняется преобладанием в асфальтенах ароматических структур, для деструкции которых требуется больше энергии.

Добавка подсолнечного масла к нефтяному остатку и его компонентам приводит к снижению значения энергии активации. Это указывает на то, что подсолнечное масло может влиять на механизм протекания термической деструкции нефтяного сырья и его компонентов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Минобрнауки РФ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scheffer B., van Koten M.A., Robschlager K.W., de Boks F.C. // *Catalysis Today*. 1998. V. 43. P. 217.
2. Castañeda L.C., Muñoz J.A.D., Ancheyta J. // *Catalysis Today*. 2014. V. 220–222. P. 248.

3. Пахманова О.А., Антонов С.В., Дементьев К.И., Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 6. С. 432. [Petroleum Chemistry, 2012, vol. 52, no. 6, p. 401. <https://doi.org/10.1134/S0965544112060096>]
4. Gonçalves M.L.A., Teixeira M.A.G., Pereira R.C.L., Mercury R.L.P., Matos J.R. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2001. V. 64. P. 697.
5. Trejo F., Rana M.S., Ancheyta J. // Catalysis Today. 2010. V. 150. P. 272.
6. Юсевич А.И., Тимошкина М.А., Грушова Е.И. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 3. С. 241. [Petroleum Chemistry, 2010, vol. 50, no. 3, p. 231. <https://doi.org/10.1134/S0965544110030084>]
7. Копытов М.А., Бояр С.В., Головки А.К. // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 2051. № 020131.
8. Копытов М.А., Головки А.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 1. С. 41. [Petroleum Chemistry, 2017, vol. 57, no. 1, p. 39. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090139>  
<https://doi.org/10.7868/S0028242116060137>]
9. Доронин В.П., Потапенко О.В., Липин П.В., Сорокина Т.П., Булчевская Л.А. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 6. С. 422. [Petroleum Chemistry, 2012, vol. 52, no. 6, p. 392. <https://doi.org/10.1134/S0965544112060059>]
10. Бояр С.В., Копытов М.А. // AIP Conference. Proceedings. 2022. V. 2509. № 020031.
11. Бойцова А.А., Байталов Ф., Строкин С.В. // Деловой журнал Neftegaz.ru. 2020. V. 99. № 3. P. 46.
12. Тимошкина М.А., Юсевич А.И., Михаленок С.Г., Прокопчук Н.Р. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 113. [Petroleum Chemistry, 2014, vol. 54, no. 2, p. 111. <https://doi.org/10.1134/S0965544114020121>  
<https://doi.org/10.7868/S0028242114020129>]
13. Opfermann J.R., Kaisersberger E., Flammersheim H.J. // Thermochimica Acta. 2002. V. 391. P. 119–127.

УДК 665.642:66.092-977

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ АСФАЛЬТЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ИНИЦИИРОВАННОГО КРЕКИНГА ГУДРОНОВ

© 2023 г. А. В. Гончаров<sup>1,\*</sup>, Е. Б. Кривцов<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: mad111-2011@mail.ru

\*\*e-mail: john@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 17.11.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Представлены результаты исследования асфальтенов, выделенных из жидких продуктов крекинга гудронов при температуре 500°C в присутствии добавки дидодеканоил пероксида. Рассчитаны константы скоростей реакций термических превращений асфальтенов исследуемых гудронов. Показано, что скорость реакций конденсации асфальтенов в твердые продукты уплотнения зависит не только от их исходного содержания в гудронах, но и от строения молекул. Установлены изменения структурно-групповых параметров асфальтенов гудронов в процессе иницированного крекинга. Показано, что отличительной особенностью крекинга асфальтенов в присутствии дидодеканоил пероксида является деструкция структурных блоков без изменения их количества в составе молекул. За счет деструкции алифатических заместителей и нафтеновых колец усредненные молекулы асфальтенов становятся более компактными, значительно увеличивается доля сконденсированных ароматических структур в их составе.

Ключевые слова: *крекинг, гудрон, дидодеканоил пероксид, асфальтены, константа скорости, структурно-групповые параметры*

DOI: 10.31857/S0023117723020056, EDN: BFDZSN

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с повышением спроса на моторное топливо увеличение глубины переработки нефти является важной задачей мировой промышленности, в том числе и в России. Основным решением данного вопроса является вовлечение в нефтепереработку тяжелых вакуумных остатков, так как количество данного сырья достигает практически 50% от общего объема продуктов нефтеперерабатывающих заводов. Переработка вакуумных остатков основными промышленными процессами (висбрекинг, коксование, получение нефтяных битумов и т.д.) приводит к появлению ряда проблем, связанных с высоким содержанием в них высокомолекулярных компонентов (смолы и асфальтены) [1, 2]. Это, в свою очередь, обуславливает необходимость разработки дополнительных методов облагораживания гудронов, которые позволят получить дополнительные количества легких и средних фракций. Асфальтены, являясь одним из самых сложных компонентов тяжелых нефтяных фракций, имеют большую молекулярную массу и состоят из различных ароматических углеводородов с высоким содержанием гетероциклических и

гетероатомных соединений [3]. Кроме того, асфальтены, содержащиеся в значительных количествах в гудронах, являются причиной образования кокса и дезактивации дорогостоящих каталитических систем, применяемых в переработке. Коксоподобный продукт откладывается в змеевиках печи, колонне фракционирования и для удаления его из оборудования часто требуется химическая или механическая обработка, что значительно повышает эксплуатационные расходы. Таким образом, необходима разработка более эффективных методов переработки гудронов, а также изучение состава, структуры и свойств асфальтенов [4–6].

Одним из наиболее простых методов переработки вакуумных остатков является термический крекинг в присутствии радикал-образующих добавок, таких как органические пероксиды. Данные соединения способны разлагаться в широком диапазоне температур в зависимости от их структуры, с образованием свободных радикалов, что позволяет использовать их в качестве инициаторов реакций процесса крекинга. Низкая температура разложения органических пероксидов обусловлена наличием слабой пероксидной груп-

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики гудронов

Показатель	НГ	ОГ
Элементный состав, мас. %		
Углерод	82.28	85.49
Водород	10.73	10.99
Сера	3.04	1.80
Азот	0.19	0.56
Кислород	3.76	1.16
Н/С	1.56	1.54
Фракционный состав, мас. %		
$T_{н.к.}$	343.0	500.0
200-360	1.4	0.0
>360	98.6	100.0
Вещественный состав, мас. %		
Масла	60.7	65.8
Смолы	33.6	33.1
Асфальтены	5.7	1.1
Молекулярная масса, а.е.м.		
Смолы	600	639
Асфальтены	718	2142
Коксуемость	13.59	14.02
$T_{пл}$	58.9	68.3

пы –O–O–, которую содержат эти вещества. При крекинге гудронов радикал-образующие добавки способны генерировать свободные радикалы [7], тем самым способствуя иницированию радикально-цепных реакций крекинга углеводородов и смолисто-асфальтеновых компонентов, а также препятствуя конденсации их в твердые продукты.

Цель работы – установление концентрационных и кинетических закономерностей превращения асфальтенов в процессе крекинга высокосернистых вакуумных остатков в присутствии дидодеканоил пероксида.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Объекты исследования и материалы.** Объектами исследования являлись гудроны Новокуйбышевского НПЗ (НГ) и Омского НПЗ (ОГ). При нормальных и стандартных условиях исследуемые гудроны – твердые вещества. В составе гудронов содержится значительное количество смолисто-асфальтеновых компонентов: смол до 33.6, асфальтенов до 5.7 мас. %. Кроме того, высокое содержание серы и низкое атомное соотношение Н/С свидетельствуют о высокой доле ароматических структур в составе молекул основных компонентов (масла, смолы и асфальтены) гудронов

и характеризуют их как неподходящее сырье для получения дистиллятных топлив (бензин, дизельное топливо). Основные физико-химические характеристики гудронов представлены в табл. 1.

В качестве добавки, иницирующей процесс крекинга, применялся дидодеканоил пероксид (ДДП) фирмы *Acros Organics*, CAS number 105-74-8, концентрация основного компонента – 99 мас. %.

**Термический крекинг гудронов** проводили в реакторах закрытого типа, объем которых составлял 12 см<sup>3</sup>. Масса навески гудрона 7 г. Крекинг проводили в оптимальных условиях, которые были установлены в ранее проведенных исследованиях [8]: температура термообработки гудронов составляла 500°C, продолжительность для НГ – 30 мин, для ОГ – 45 мин. Количество добавки дидодеканоил пероксида составляло от 0.1 до 2.5 мас. % от массы навески объекта исследования.

**Определение вещественного состава.** Вещественный состав объектов исследования и продуктов их крекинга в присутствии добавки дидодеканоил пероксида определяли по стандартной методике. Содержание асфальтенов устанавливали путем разбавления образца *n*-гексаном в объемном соотношении 1:40, затем раствор выдерживали в течение 24 ч. Далее образованный осадок отфильтровывали и промывали *n*-гексаном от раствора мальтенов.

Содержание масел и смол в полученных мальтенах определяли адсорбционным способом, для чего анализируемый продукт помещали на активированный силикагель АСК в экстрактор Сокслета, затем последовательным элюированием смывали углеводородные компоненты (масла) *n*-гексаном и смолы – этанол-бензольной смесью в соотношении 1:1.

**Определение фракционного состава жидких продуктов крекинга** проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл-2000М”, оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПИД), кварцевой капиллярной колонкой длиной 25 м × 0.22 мм со стационарной фазой SE-54. В качестве газа-носителя применялся гелий. Линейное повышение температуры составляло от 45 до 290°C, скорость нагрева термостата колонки – 15°C/мин. Разделение отрезков хроматограммы на бензиновую (н.к.–200) и дизельную (200–360°C) фракции проводили путем сравнения времени удерживания *n*-алканов (гексан и гексадекан), пристана и фитана.

**Структурно-групповой анализ смолисто-асфальтеновых компонентов.** Структурно-групповой анализ асфальтенов, выделенных из исходного гудрона и жидких продуктов его крекинга, проводили по методике, разработанной в Институте химии нефти СО РАН (Томск). Данная методика основывается на совместном использовании ре-

**Таблица 2.** Состав продуктов крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ с добавкой дидодеканоил пероксида (500°C, 30 мин)

Условие	Содержание, мас. %							
	газ	жидкость	кокс	масла	смолы	асфальтены	н.к.–200°C	200–360°C
Исходный	0.0	100.0	0.0	60.7	33.6	5.7	0.0	1.4
Крекинг	19.7	75.1	5.2	56.7	13.5	4.9	27.9	23.4
+ 0.1% ДДП	7.0	90.1	2.9	64.4	20.3	5.4	18.1	33.9
+ 0.5% ДДП	6.5	89.8	3.7	66.4	17.2	6.2	18.7	33.3
+ 1.0% ДДП	7.2	87.9	4.9	67.6	11.8	8.5	25.4	42.0
+ 1.5% ДДП	8.7	86.3	5.0	68.3	10.7	7.3	19.5	33.3
+ 2.5% ДДП	10.4	82.6	7.0	66.4	9.0	7.2	21.3	31.7

**Таблица 3.** Состав продуктов крекинга гудрона Омского НПЗ с добавкой дидодеканоил пероксида (500°C, 45 мин)

Условие	Содержание, мас. %							
	газ	жидкость	кокс	масла	смолы	асфальтены	н.к.–200°C	200–360°C
Исходный	0.0	100.0	0.0	64.9	34.0	1.1	0.0	0.0
Крекинг	11.8	77.1	11.1	59.1	15.1	2.9	24.6	31.8
+ 0.1% ДДП	7.9	90.1	2.0	57.1	20.1	12.9	27.0	29.3
+ 0.5% ДДП	10.1	87.8	2.1	59.6	18.6	9.6	18.6	32.0
+ 1.0% ДДП	12.1	83.9	4.0	58.6	17.8	7.5	23.0	33.1
+ 1.5% ДДП	13.7	82.0	4.3	64.4	13.7	3.9	24.4	31.6
+ 2.5% ДДП	14.1	81.3	4.6	66.4	11.2	3.7	22.3	30.6

зультатов определения средней молекулярной массы, элементного состава, данных спектроскопии протонного магнитного резонанса. Содержание С, Н, N, S и О устанавливали с помощью элементного анализатора *Vario EL Cube* (Германия). Молекулярную массу асфальтенов измеряли методом криоскопии в нафталине на приборе “Крион”. Спектры <sup>1</sup>H-ЯМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра *AVANCE III HD* (400 МГц) фирмы *Bruker* (Германия). В качестве растворителя применялся дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан, концентрации исследуемых веществ 1%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ранее проведенной работе [8] были установлены оптимальные условия термической обработки гудронов Новокуйбышевского НПЗ и Омского НПЗ. Оптимальная температура крекинга для гудронов составляла 500°C, продолжительность термообработки для НГ – 30 мин, для ОГ – 45 мин. Было установлено, что крекинг гудронов способствует интенсивному протеканию реакций

деструкции смол с образованием газообразных продуктов и конденсации асфальтенов в кокс.

Введение в реакционную зону добавки дидодеканоил пероксида в количестве 0.1 мас. % при крекинге гудрона Новокуйбышевского НПЗ (табл. 2) приводит к замедлению реакций конденсации по маршруту смолы → асфальтены → кокс, что в свою очередь позволяет увеличить выход жидких продуктов. Увеличение количества добавки ДДП способствует интенсификации реакции деструкции высокомолекулярных компонентов, что снижает доли смол и асфальтенов в продуктах крекинга гудрона практически в 3 раза и приводит к образованию компонентов, которые попадают в состав масел. Вероятно, это объясняется взаимодействием продуктов деструкции смол и асфальтенов с радикалами, образованными при разложении дидодеканоил пероксида, что позволяет замедлить протекание реакций конденсации компонентов гудрона в твердые продукты крекинга.

Применение радикал-образующей добавки при крекинге гудрона Омского НПЗ (табл. 3) способствует замедлению реакций уплотнения ас-

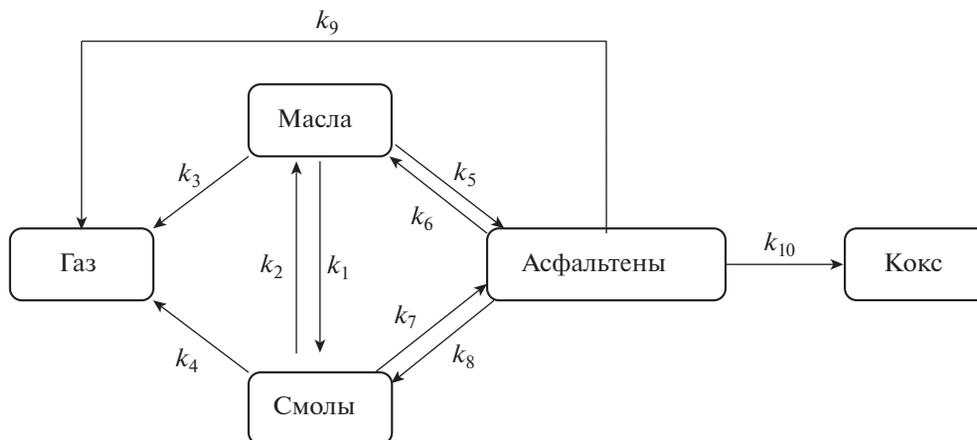


Схема 1. Формализованный механизм термических превращений компонентов гудрона.

фальтенов в твердые продукты крекинга (в сравнении с термокрекингом). Вероятно, это объясняется взаимодействием продуктов термического распада высокомолекулярных компонентов с радикалами, образованными при деструкции дидодеканоил пероксида, что позволяет снизить возможность протекания реакций конденсации компонентов гудрона. Увеличение количества добавки дидодеканоил пероксида способствует ускорению реакций крекинга компонентов смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных компонентов, которые попадают в состав масел. Кроме того, наблюдается деструкция смол и масел с образованием газообразных продуктов крекинга.

Согласно результатам определения фракционного состава, установлено, что применение добавки даже в небольших количествах (0.1–0.5 мас. %) позволяет увеличить выходы фракции н.к. – 360°C, вследствие деструкции компонентов смол с образованием дизельной фракции, в результате увеличивается суммарное содержание дистиллятных фракций в жидких продуктах крекинга гудронов. Увеличение количества добавки дидодеканоил пероксида до 1.0–1.5 мас. % позволяет дополнительно увеличить содержание фракции н.к. – 200°C, за счет замедления реакций крекинга компонентов новообразованной бензиновой фракции, вследствие чего выход газообразных продуктов снижается.

Асфальтены являются основной причиной образования кокса, которое протекает через несколько последовательных стадий: конденсации смол с образованием вторичных асфальтенов, а также конденсации асфальтенов в кокс. При этом новообразованные асфальтены отличаются строением от исходных асфальтенов, что отражается на кинетике протекающих при термическом и инициированном крекинге реакций. Для установления влияния асфальтенов на кинетику ре-

акций крекинга проведен расчет констант скоростей реакций крекинга компонентов гудронов. При расчете констант были сделаны предположения: в процессе термического крекинга тяжелого углеводородного сырья протекают параллельные, обратимые радикально-цепные реакции деструкции и конденсации его компонентов. При расчете констант скоростей реакций применялась методика, представленная в работе [9], а также формализованный механизм (схема 1), в котором учитываются все возможные реакции как исходных компонентов (масла, смолы, асфальтены), так и продуктов их деструкции [10]. В приведенной схеме маршруты  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_6$ ,  $k_8$  и  $k_9$  являются реакциями деструкции смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных соединений, маршруты  $k_1$ ,  $k_5$ ,  $k_7$ ,  $k_{10}$  – реакции конденсации. На основе формализованного механизма протекания термических превращений компонентов составлена кинетическая модель:

$$dC_{\text{газ}}/dt = k_3C_{\text{масла}} + k_4C_{\text{смолы}} + k_9C_{\text{асфальтены}} ;$$

$$dC_{\text{масла}}/dt = -k_1C_{\text{масла}} + k_2C_{\text{смолы}} - k_3C_{\text{масла}} - k_5C_{\text{масла}} + k_6C_{\text{асфальтены}} ;$$

$$dC_{\text{смолы}}/dt = k_1C_{\text{масла}} - k_2C_{\text{смолы}} - k_4C_{\text{смолы}} - k_7C_{\text{смолы}} + k_8C_{\text{асфальтены}} ;$$

$$dC_{\text{асфальтены}}/dt = k_5C_{\text{масла}} - k_6C_{\text{асфальтены}} + k_7C_{\text{смолы}} - k_8C_{\text{асфальтены}} - k_9C_{\text{асфальтены}} - k_{10}C_{\text{асфальтены}} ;$$

$$dC_{\text{кокс}}/dt = k_{10}C_{\text{асфальтены}} .$$

Результаты расчета констант скоростей представлены в табл. 4. При крекинге гудрона Новокуйбышевского НПЗ наблюдаются большие значения констант скоростей реакции образования асфальтенов из смол ( $k_7$ ) и уплотнения асфальтенов в коксоподобные продукты ( $k_{10}$ ). Однако

**Таблица 4.** Константы скоростей реакций термических превращений компонентов гудронов (500°С)

Объект	Константа скоростей, $\times 10^{-2}$ мин $^{-1}$									
	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$	$k_8$	$k_9$	$k_{10}$
Гудрон Новокуйбышевского НПЗ										
Крекинг	1.0	4.7	0.7	0.2	0.1	1.2	1.7	0.5	0.1	6.4
+ ДДП	0.5	2.7	0.5	0.3	0.1	0.8	0.6	0.2	0.2	4.2
Гудрон Омского НПЗ										
Крекинг	0.6	5.3	0.7	0.3	0.9	0.8	0.9	0.5	0.5	8.8
+ ДДП	0.2	2.9	0.6	0.2	0.7	1.3	0.3	2.2	0.2	4.3

вклад асфальтенов в образование газообразных продуктов ( $k_9$ ) мал. Значения констант ( $k_8$ ) и ( $k_6$ ) самые низкие среди всех гудронов, что можно объяснить высокой термостабильностью молекул асфальтенов. Крекинг в присутствии радикал-образующей добавки способствует замедлению реакций конденсации смол в асфальтены и далее в кокс, о чем свидетельствует снижение  $k_7$  и  $k_{10}$  (в сравнении с термокрекингом), вероятно, это связано с взаимодействием продуктов деструкции высокомолекулярных компонентов гудрона с радикалами, образовавшимися при распаде добавки.

При крекинге гудрона Омского НПЗ относительно низкими константами скоростей реакций обладают следующие процессы: образование газообразных продуктов из масел и смол ( $k_3$  и  $k_4$ ), конденсации масел в смолы ( $k_1$ ). При этом, несмотря на низкое содержание асфальтенов в составе исходного гудрона, наблюдаются высокие значения констант скоростей реакций конденсации смол в асфальтены ( $k_7$ ) и асфальтенов в кокс ( $k_{10}$ ), что, вероятно, объясняется высокой склонностью новообразованных асфальтенов к реакциям уплотнения в твердые продукты крекинга. Применение добавки дидодеканоил пероксида, так же как и в случае с гудроном Новокуйбышевского НПЗ, способствует замедлению реакций коксообразования, о чем свидетельствует снижение значений констант  $k_{10}$ . Кроме того, наблюдаются высокие значения  $k_6$  и  $k_8$ , что, вероятно, обусловлено протеканием реакций крекинга асфальтенов с образованием низкомолекулярных компонентов, при этом вклад асфальтенов в газообразование не высок (константа  $k_9$  имеет небольшое значение).

Вероятно, полученные отличия в скоростях реакций термических превращений асфальтенов обусловлены различным исходным строением (как качественным составом основных структурных фрагментов, из которых построены молекулы, так и способом их комбинирования в усредненных молекулах). Для оценки изменений, происходящих в структуре усредненной молекулы асфальтенов как в термических, так и в инициированных процессах крекинга, был проведен расчет структурно-групповых параметров. Установлено, что усредненная молекула асфальтенов гудрона Новокуйбышевского НПЗ (табл. 5) имеет молекулярную массу 718 а.е.м., состоит из двух блоков с общим числом циклов 13 (5 – ароматические, 7 – нафтеновые). Углеродный каркас практически наполовину состоит из ароматических структур ( $f_a = 46.48$ ). Крекинг гудрона Новокуйбышевского НПЗ в присутствии добавки дидодеканоил пероксида (0.1 мас. %) приводит к снижению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов жидких продуктов с 718 до 634 а.е.м. Число циклов в структуре молекулы увеличивается до 14.4 за счет увеличения числа насыщенных колец. Снижается число атомов серы и азота в составе усредненной молекулы асфальтенов.

Увеличение массы добавки ДДП до оптимального количества (1.0 мас. %) приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов до 432 а.е.м., увеличению доли атомов углерода в ароматических циклах ( $f_a = 50.31\%$ ). Число структурных блоков изменяется несущественно, что указывает на термическую устойчивость молекул асфальтенов. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы снижается до 0.79. Общее число циклов снизилось с 13.38 до 10.91 преимущественно за счет уменьшения количества ароматических структур в усредненной молекуле асфальтенов. Снижение числа ароматических циклов в совокупности со снижением числа атомов серы (1 атом серы приходится на 2 молекулы асфальтенов) в усредненной молекуле, вероятно, связано с отрывом серосодержащих структурных фрагментов асфальтенов.

Дальнейшее увеличение количества добавки дидодеканоил пероксида до 2.5 мас. % способствует дополнительному снижению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов. Количество циклов в усредненной молекуле снижается на четыре (относительно асфальтенов исходного гудрона) за счет деструкции нафтеновых и ароматических фрагментов. Наблюдается снижение числа атомов азота и серы в усредненной молекуле асфальтенов в 2 раза.

Результаты расчета структурно-групповых параметров усредненной молекулы асфальтенов гудрона Омского НПЗ в процессе крекинга, а так-

**Таблица 5.** Структурно-групповые параметры асфальтенов гудрона Новокуйбышевского НПЗ и продуктов крекинга (500°C, 30 мин)

Показатель		Условие						
		исходный	крекинг	0.1% ДДП	0.5% ДДП	1.0% ДДП	1.5% ДДП	2.5% ДДП
Молекулярная масса	а.е.м.	718	702	634	527	432	409	387
Число атомов в средней молекуле	C	49.61	47.97	43.86	36.33	29.97	30.02	27.14
	H	50.86	40.04	35.66	29.75	24.39	25.16	22.58
	N	0.89	0.49	0.76	0.63	0.52	0.50	0.46
	S	1.11	1.00	0.93	0.77	0.58	0.60	0.56
	O	1.47	2.68	1.96	1.72	1.37	1.26	0.89
Число блоков в молекуле	$m_a$	2.03	2.25	2.03	1.82	1.59	1.65	1.55
Кольцевой состав	$K_o$	13.38	12.55	14.40	12.11	10.91	9.65	9.28
	$K_a$	5.59	7.38	5.84	4.71	3.49	3.93	3.36
	$K_{нас}$	7.79	5.16	8.56	7.40	7.42	5.72	5.91
Фактор ароматичности	$f_a$	46.48	64.96	55.48	54.67	50.31	56.62	54.44
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле	$C_a$	23.06	29.72	24.33	19.86	15.08	17.00	14.77
	$C_n$	24.66	17.22	18.56	15.68	14.10	12.51	11.69
	$C_p$	1.89	1.03	0.97	0.79	0.79	0.51	0.67
	$C_\alpha$	7.86	7.86	7.40	6.52	5.41	5.33	4.89
Степень замещенности ароматических ядер	$\sigma_a$	0.48	0.39	0.43	0.45	0.47	0.42	0.43
H/C		1.03	0.83	0.81	0.82	0.81	0.84	0.83

*Примечание.* Величина  $C_a$  – углерод в ароматических циклах;  $C_n$  – углерод в нафтеновых кольцах;  $C_p$  – углерод в алифатических фрагментах;  $C_\alpha$  – число атомов углерода в  $\alpha$ -положении к ароматическому кольцу. Количество колец:  $K_o$  – общее.  $K_a$  – ароматических.  $K_{нас}$  – насыщенных;  $f_a$  – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

же крекинга в присутствии дидодеканоил пероксида, представлены в табл. 6. Показано, что усредненная молекула асфальтенов исходного гудрона Омского НПЗ представляет собой крупную четырехблочную молекулу, состоящую из 31 нафтенового и 16 ароматических циклов, с молекулярной массой 2142 а.е.м. Атомное отношение H/C составляет всего 0.93, что является следствием высокого содержания колец и значительной их замещенности ( $\sigma_a$ ). Также следует отметить значительное количество гетероатомов в составе усредненной молекулы: 7 атомов кислорода, 2 серы и 2 азота.

Крекинг в присутствии добавки дидодеканоил пероксида (0.1 мас. %) способствует деструкции молекул асфальтенов, о чем также свидетельствуют снижение числа структурных блоков и общее количество циклов в их составе, вследствие чего снижается молекулярная масса усредненной молекулы до 771 а.е.м. Число атомов углерода составляет 53, из них 38 атомов находятся в ароматических циклах, как результат, молекулы асфальтенов обладают высокой ароматичностью

( $f_a = 71.46$ ). Количество атомов азота и кислорода снижается практически в два раза. Уменьшение числа атомов серы в 5 раз (1 атом приходится на 2 молекулы), что в совокупности со снижением числа ароматических циклов (до 9), вероятно, можно объяснить деструкцией серосодержащих фрагментов структурных блоков молекул асфальтенов. Также снижается количество атомов углерода в алифатических заместителях ( $C_n$ ).

Увеличение количества добавки дидодеканоил пероксида до 2.5 мас. % способствует снижению молекулярной массы асфальтенов в 5 раз относительно исходного значения, за счет снижения числа структурных блоков, а также количества ароматических и насыщенных циклов в их составе. Снижается содержание атомов азота и кислорода в усредненной молекуле асфальтенов. Степень замещенности ароматических ядер составляет ( $\sigma_a$ ) 0.41. Значительное снижение содержания атомов серы в усредненной молекуле может свидетельствовать о деструкции серосодержащих структурных фрагментов асфальтенов. Существенные изменения в структуре молекулы

**Таблица 6.** Структурно-групповые параметры асфальтенов гудрона Омского НПЗ и продуктов крекинга (500°С, 45 мин)

Показатель		Условие						
		исходный	крекинг	0.1% ДДП	0.5% ДДП	1.0% ДДП	1.5% ДДП	2.5% ДДП
Молекулярная масса	а.е.м.	2142	569	771	658	647	498	435
Число атомов в средней молекуле	C	150.83	40.16	53.54	46.37	46.00	35.45	31.27
	H	139.83	31.39	41.46	37.14	37.74	27.17	25.25
	N	1.99	0.61	0.85	0.67	0.74	0.57	0.46
	S	2.74	0.41	0.51	0.42	0.44	0.33	0.29
	O	7.07	2.12	3.66	2.58	2.03	1.67	1.16
Число блоков в молекуле	$m_a$	4.34	1.89	2.46	2.12	2.10	1.79	1.67
Кольцевой состав	$K_o$	47.45	14.22	13.67	14.53	14.30	12.59	10.53
	$K_a$	16.40	4.98	9.19	6.39	6.27	4.54	3.99
	$K_{нас}$	31.05	9.24	4.48	8.14	8.03	8.05	6.54
Фактор ароматичности	$f_a$	43.24	53.23	71.46	58.57	58.01	55.61	56.46
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле	$C_a$	65.22	21.38	38.26	27.16	26.69	19.72	17.68
	$C_n$	80.31	18.30	14.74	18.28	18.28	15.05	12.98
	$C_{п}$	5.31	0.48	0.54	0.93	1.04	0.69	0.60
	$C_{\alpha}$	21.84	7.17	9.11	7.73	7.64	3.25	5.45
Степень замещенности ароматических ядер	$\sigma_a$	0.52	0.46	0.36	0.41	0.41	0.43	0.41
H/C		0.93	0.78	0.77	0.80	0.82	0.77	0.81

*Примечание.* Величина  $C_a$  – углерод в ароматических циклах;  $C_n$  – углерод в нафтеновых кольцах;  $C_{п}$  – углерод в алифатических фрагментах;  $C_{\alpha}$  – число атомов углерода в  $\alpha$ -положении к ароматическому кольцу. Количество колец:  $K_o$  – общее.  $K_a$  – ароматических.  $K_{нас}$  – насыщенных;  $f_a$  – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

асфальтенов при крекинге ОГ в присутствии ДДП: деструкция структурных блоков, а также количества циклов в их составе, снижение числа атомов серы, вероятно, объясняются с низкой термической и химической стабильностью исходных асфальтенов гудрона Омского НПЗ (в сравнении с НГ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен крекинг вакуумных остатков в присутствии различного количества радикал-образующей добавки (дидодеканоил пероксид). Установлено, что введение в реакционную зону ДДП способствует изменению материального баланса процесса крекинга гудронов, а также компонентного и фракционного состава получаемых продуктов. Показано, что крекинг гудронов в присутствии 0.1 мас. % дидодеканоил пероксида приводит к замедлению реакций конденсации асфальтенов в твердые продукты крекинга. Повышение массовой доли добавки до 2.5 мас. % способствует интенсификации реакций крекинга смол и асфальтенов с образованием низкомоле-

кулярных компонентов, которые накапливаются в составе масел.

С использованием формализованной кинетической модели процесса крекинга рассчитаны константы скоростей реакций термических превращений асфальтенов исследуемых гудронов в присутствии радикал-образующей добавки. Показано, что при термическом крекинге гудронов наибольшими значениями обладают константы конденсации асфальтенов в твердые продукты ( $k_{10}$ ). Введение дидодеканоил пероксида при температуре крекинга 500°С приводит к снижению констант скоростей реакций конденсации по маршруту смолы → асфальтены → кокс ( $k_7, k_{10}$ ), а также увеличиваются значения констант реакций крекинга асфальтенов ( $k_6, k_8$ ), вследствие чего увеличивается содержание низкомолекулярных компонентов в составе жидких продуктов крекинга.

Исходя из результатов структурно-группового анализа установлено, что при термообработке гудронов значительно снижается молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов. Кре-

кинг гудронов в присутствии дидодеканоил пероксида способствует деструкции структурных блоков в молекуле асфальтенов, при этом молекулы становятся более компактными, увеличивается ароматичность за счет снижения числа алифатических заместителей и нафтеновых колец в их составе.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Минобрнауки РФ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jansen T., Guerry D., Leclerc E., Ropars M., Lacroix M., Geantet C., Tayakout-Fayolle M.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 15852. <https://doi.org/10.1021/ie502242f>
2. *Billups W.E., Verma M., Brinson B.E., Vishnyakova E., Alemany L.B., Shammai M.* *Energy Fuels.* 2019. V. 33. P. 8040. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01298>
3. *Капустин В.М., Глаголева О.Ф.* // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 1. С. 3. [*Petrol. Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 1, p. 1. <https://doi.org/10.1134/S0965544116010035>]. <https://doi.org/10.7868/S0028242116010032>
4. *Akimov A.S., Sviridenko N.N.* // *J. Pet. Sci. Technol.* 2022. V. 40. P. 980. <https://doi.org/10.1080/10916466.2021.2008973>
5. *Chen L., Meyer J., Campbell T., Canas J., Betancour S.S., Dumont H., Forsythe J.C., Mehay S., Kimball S., Hall D.L., Nighswander J., Peters K.E., Zuo J.Y., Mullins O.C.* // *Fuel.* 2018. V. 221. P. 216. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.065>
6. *Alimohammadi S., Zendehboudi S., James L.* // *Fuel.* 2019. V. 252. P. 753. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.016>
7. *Кривцов Е.Б., Головки А.К.* // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2019. Т. 27. № 1. С. 31. <https://doi.org/10.15372/KhUR20190105>
8. *Гончаров А.В., Кривцов Е.Б.* // *ХТТ.* 2022. № 2. С. 26. [*Solid Fuel Chemistry*, 2022, vol. 56, no. 2, p. 108. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020136>]. <https://doi.org/10.31857/S002311772202013X>
9. *Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И.* *Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены.* М.: Наука, 1979. 269 с.
10. *Дмитриев Д.Е., Головки А.К.* // *Нефтехимия.* 2010. Т. 50. № 2. С. 118. [*Petrol. Chemistry*, 2010, vol. 50, no. 2, p. 106. <https://doi.org/10.1134/S0965544110020040>].